

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2002年10月10日 (10.10.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/080294 A1

- (51) 国際特許分類⁷: H01M 8/02, 4/86
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03256
- (22) 国際出願日: 2002年4月1日 (01.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
- | | | |
|---------------|-------------------------|----|
| 特願2001-97801 | 2001年3月30日 (30.03.2001) | JP |
| 特願2001-97803 | 2001年3月30日 (30.03.2001) | JP |
| 特願2001-97804 | 2001年3月30日 (30.03.2001) | JP |
| 特願2001-97805 | 2001年3月30日 (30.03.2001) | JP |
| 特願2001-97806 | 2001年3月30日 (30.03.2001) | JP |
| 特願2001-106648 | 2001年4月5日 (05.04.2001) | JP |

株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 相馬 浩 (SOHMA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 金岡 長之 (KANAOKA, Nagayuki) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 齋藤 信広 (SAITO, Nobuhiro) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 安藤 敬祐 (ANDOU, Keisuke) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 福田 薫 (FUKUDA, Kaoru) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 松尾 順二 (MATSUO, Junji) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP).

- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 本田技研工業株式会社 (HONDA GIKEN KOGYO KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒107-8556 東京都港区 南青山二丁目1番1号 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 佐藤 辰彦, 外 (SATO, Tatsuhiko et al.); 〒151-0053 東京都渋谷区 代々木2-1-1 新宿メイン・ズタワー16階 Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (国内): CA, DE, US.

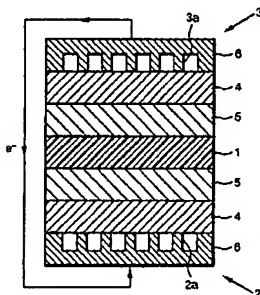
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 浅野 洋一 (ASANO, Yoichi) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央1丁目4番1号 株式会社本田技術研究所内 Saitama (JP). 七海 昌昭 (NANAUMI, Masaaki) [JP/JP]; 〒351-0193 埼玉県 和光市 中央1丁目4番1号

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: SOLID POLYMER TYPE FUEL CELL

(54) 発明の名称: 固体高分子型燃料電池



(57) Abstract: A solid polymer type fuel cell which has a pair of electrodes (2, 3) consisting of an oxygen electrode (2) and a fuel electrode (3) both having a catalyst layer (5) containing a catalyst and an ion conducting material, and a polymer electrolyte film (1) sandwiched between catalyst layers (5) of both electrodes (2, 3), characterized in that the above ion conducting material contained in the polymer electrolyte film (1) or in the catalyst layer (5) of at least one of the electrodes (2, 3) comprises a sulfonated polyarylene polymer having a sulfonic acid group in a side chain thereof. The solid polymer type fuel cell uses an alternative material to a conventional perfluoroalkylene sulfonic acid polymer compound which allows the production thereof at a reduced cost, and also has excellent performance capabilities for generating electric power.



(57) 要約:

パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物に代わる材料を用いて、廉価で優れた発電性能を備える固体高分子型燃料電池を提供する。触媒とイオン導伝性材料とを含む触媒層 5 を備える酸素極 2 と燃料極 3 とからなる 1 対の電極 2, 3 と、両極 2, 3 の触媒層間 5 に挟持された高分子電解質膜 1 とを備える。前記高分子電解質膜 1 または前記電極 2, 3 の少なくとも一方の触媒層 5 に含まれる前記イオン導伝性材料が側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなる。

明 細 書

固体高分子型燃料電池

技術分野

本発明は、高分子電解質膜を備える固体高分子型燃料電池に関するものである。

背景技術

石油資源が枯渇化する一方、化石燃料の消費による地球温暖化等の環境問題が深刻化している。そこで、二酸化炭素の発生を伴わないクリーンな電動機用電力源として燃料電池が注目されている。前記燃料電池は、広範に開発され、一部では実用化され始めている。前記燃料電池を自動車等に搭載する場合には、高電圧と大電流とが得やすいことから、高分子電解質膜を用いる固体高分子型燃料電池が好適に用いられる。

前記固体高分子型燃料電池は、燃料極と酸素極との1対の電極の間にイオン導伝可能な高分子電解質膜を備えた構成となっている。前記燃料極と酸素極とはそれぞれ拡散層と触媒層とを備え、両極の前記触媒層間に前記高分子電解質膜が挟持されている。また、前記触媒層は、Pt等の触媒が触媒担体に担持されている触媒粒子を備え、該触媒粒子がイオン導伝性バインダーにより一体化されることにより形成されている。

前記固体高分子型燃料電池では、前記燃料極に水素、メタノール等の還元性ガスを導入すると、前記還元性ガスが前記拡散層を介して前記触媒層に達し、前記触媒の作用によりプロトンを生成する。前記プロトンは、前記触媒層から前記高分子電解質膜を介して、前記酸素極側の触媒層に移動する。

前記燃料極に前記還元性ガスを導入する一方、前記酸素極に空気、酸素等の酸化性ガスを導入すると、前記プロトンが前記酸素極側の触媒層で、前記触媒の作用により前記酸化性ガスと反応して水を生成する。そこで、前記燃料極と酸素極とを導線により接続することにより電流を取り出すことができる。

従来、前記固体高分子型燃料電池では、前記高分子電解質膜と、前記触媒層のイオン導伝性バインダーとに、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（例えば、デュポン社製ナフィオン（商品名））が広く利用されている。前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、スルホン化されていることにより優れたプロトン導伝性を備えると共に、フッ素樹脂としての耐薬品性とを併せ備えているが、非常に高価であるとの問題がある。

そこで、廉価な材料として、近年、分子構造にフッ素を含まないか、あるいはフッ素含有量を低減したものが提案されている。例えば、米国特許第5403675号明細書には、スルホン化された剛直ポリフェニレンからなる高分子電解質膜が提案されている。前記明細書記載のスルホン化された剛直ポリフェニレンは、フェニレン連鎖を備える芳香族化合物を重合して得られるポリマーをスルホン化剤と反応させることにより、該ポリマーにスルホン酸基を導入したものである。

しかしながら、前記スルホン化された剛直ポリフェニレン等の廉価な材料を用いた固体高分子型燃料電池では、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物を用いた場合と同等の発電性能を得ることが難しいとの不都合がある。

25 発明の開示

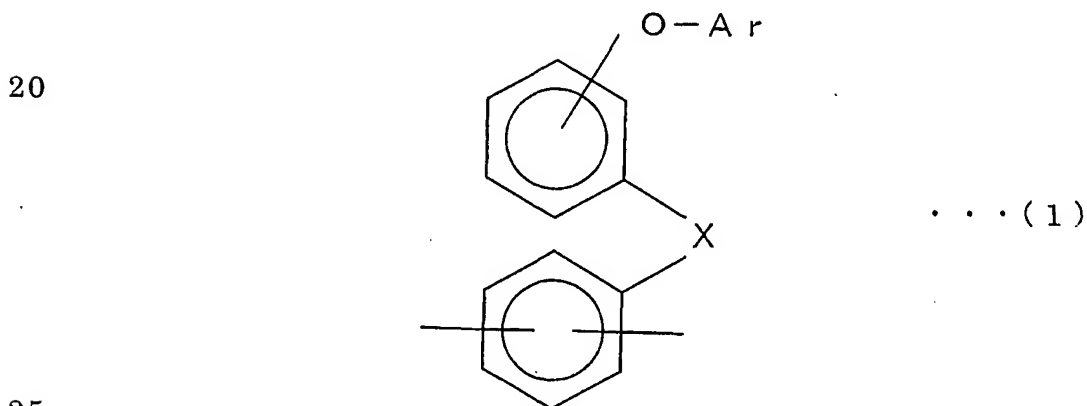
そこで、本発明は、かかる不都合を解消して、パーフルオロアルキレ

ンスルホン酸高分子化合物に代わる材料を用いて、廉価で優れた発電性能を備える固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

かかる目的を達成するために、本発明の固体高分子型燃料電池は、触媒とイオン導伝性材料とを含む触媒層を備える酸素極と燃料極とからなる1対の電極と、両極の触媒層間に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池において、前記高分子電解質膜または前記電極の少なくとも一方の触媒層に含まれる前記イオン導伝性材料が側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする。

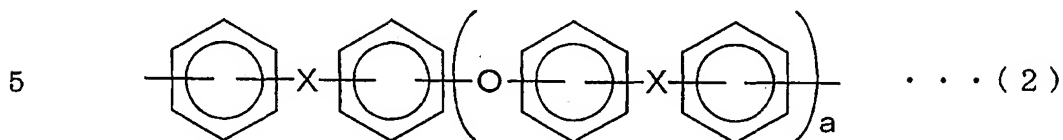
10 前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、分子構造にフッ素を全く含まないか、あるいは前記電子吸引性基としてフッ素を含むだけであるので安価である。従って、本発明の固体高分子型燃料電池は、前記スルホン化ポリアリーレン重合体を用いることにより、コストを低減して廉価な固体高分子型燃料電池を得ることができる。

15 前記スルホン化ポリアリーレン重合体としては、例えば、式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するものを用いることができる。



(式中、Arはアリーール基を示し、Xは-CO-、-CONH-、-

(CF_2)_p— (p は 1 ~ 10 の整数である)、—C(CF_3)—、—C O O—、—S O—、—S O₂—からなる群から選択される 1 種の 2 価の電子吸引性基である)



(式中、X は式 (1) と同義であり、各 X は互いに同一であっても異なってもよく、a は 0 ~ 3 の整数である)

ここで、前記スルホン酸基は、電子吸引性基に隣接する芳香環には導
 10 入されず、電子吸引性基に隣接していない芳香環にのみ導入される。従
 って、前記スルホン化ポリアリーレン重合体では、式 (1) で示される
 芳香族化合物単位の A_r で示される芳香環にのみ、前記スルホン酸基が
 導入されることとなる。そこで、式 (1) で示される芳香族化合物単位
 と式 (2) で示される芳香族化合物単位とのモル比を変えることにより、
 15 導入されるスルホン酸基の量、換言すればイオン交換容量を調整する
 ことができる。

前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、式 (1) で示される芳香族
 化合物単位が 30 モル%未満で、式 (2) で示される芳香族化合物単位
 が 70 モル%を超えると、必要とされるイオン交換容量が得られない。
 20 また、式 (1) で示される芳香族化合物単位が 95 モル%を超え、式
 (2) で示される芳香族化合物単位が 5 モル%未満になると、導入され
 るスルホン酸基の量が増加して分子構造が弱くなる。

ところで、前記スルホン化ポリアリーレン重合体を前記高分子電解質
 膜または前記触媒層を構成する前記イオン導伝性材料として用いるには、
 25 目的に応じて種々の態様が考えられる。

そこで、次に、本発明の第 1 の態様について説明する。

前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物に比較して、硬さの指標となる動的粘弾性係数が大きく硬い。このため、前記スルホン化ポリアリーレン重合体からなる高分子電解質膜を、前記イオン導伝性バインダーとして前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物を用いた触媒層と積層しよう
5 とすると、該高分子電解質膜と、前記燃料極、酸素極との間で十分な密着性が得られにくくなる。この結果、該高分子電解質膜と触媒層との界面でプロトンの授受が阻害されるために、抵抗化過電圧が大きくなるという問題がある。

- 10 そこで、本発明の第1の態様は、前記スルホン化ポリアリーレン重合体からなる高分子電解質膜を用いたときに、該高分子電解質膜と電極との間で良好な密着性を得ることができ、抵抗化過電圧の増大を抑制することができる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

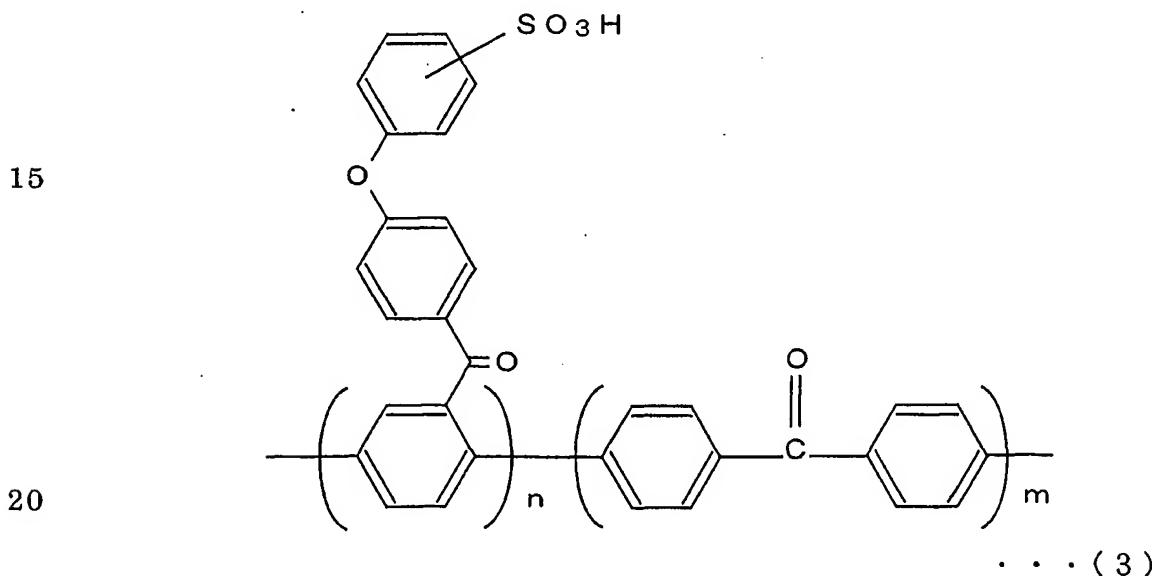
前記目的を達成するために、本発明の第1の態様は、本発明の固体高
15 分子型燃料電池において、前記高分子電解質膜は、110℃における動的粘弾性係数が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11}$ Paの範囲の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなり、前記触媒層は、触媒担体と該触媒担体に担持される触媒とからなる触媒粒子が、110℃における動的粘弾性係数が該高分子電解質膜より小さいイオン導伝性バ
20 インダーにより一体化されてなることを特徴とする。

本発明の固体高分子型燃料電池によれば、前記高分子電解質膜として
110℃における動的粘弾性係数が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11}$ Paの範囲にある高分子電解質膜を用いると共に、前記触媒層のイオン導伝性バインダーを、その110℃における動的粘弾性係数が前記高分子電解質膜より
25 より小さいものとしたので、前記高分子電解質膜と前記電極の触媒層との間で良好な密着性を得ることができる。従って、前記高分子電解質膜と

電極との間で抵抗化過電圧の増大を抑制することができ、優れた発電性能を得ることができる。

前記高分子電解質膜としては、例えば、前記式（１）で示される芳香族化合物単位 30～95 モル％と、前記式（２）で示される芳香族化合物単位 70～5 モル％とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するものを用いることができる。前記式（１）で示される芳香族化合物単位と前記式（２）で示される芳香族化合物単位とのモル比を前記範囲とする理由は前述の通りである。

前記高分子電解質膜を形成するスルホン化ポリアリーレン重合体として、具体的には、式（３）で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体等を挙げることができる。

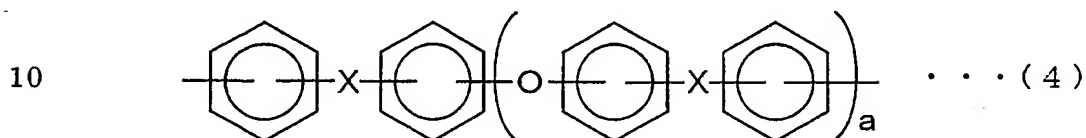


前記イオン導伝性バインダーは、前記高分子電解質膜との間で良好な密着性を得るために、110℃における動的粘弾性係数が該高分子電解質膜の $1/2 \sim 1/1000$ の範囲にあることが好ましい。前記イオン導伝性バインダーの110℃における動的粘弾性係数が前記高分子電解質膜の $1/2$ よりも大きいと、該高分子電解質膜に対する密着性が低減

25

する。また、前記イオン導伝性バインダーの 110℃における動的粘弾性係数が前記高分子電解質膜の 1/1000 より小さいと、該イオン導伝性バインダーと該高分子電解質膜との硬さの違いが大きくなり、良好な密着性が得られないことがある。

- 5 前記イオン導伝性バインダーとしては、例えば、前記式 (1) で示される芳香族化合物単位 50～70 モル%と、式 (4) で示される芳香族化合物単位 50～30 モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体を挙げることができる。



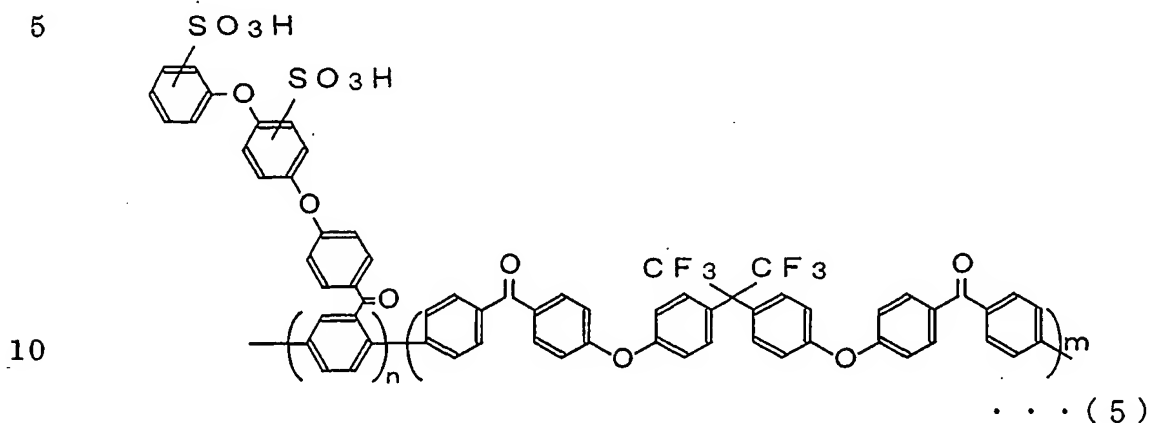
(式中、Xは式 (1) と同義であり、各Xは互いに同一であっても異なってもよく、aは2以上の整数である)

- 前記イオン導伝性バインダーに用いるスルホン化ポリアリーレン重合体は、前記式 (1) で示される芳香族化合物単位は前記高分子電解質膜の場合と同一であるが、前記式 (4) で示される芳香族化合物単位は、前記式 (2) で示される芳香族化合物単位に対してaが2以上である点で異なっている。前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、aが2以上であることにより、ポリエーテル鎖が長くなり、前記高分子電解質膜より柔らかくなる。
- 15 20

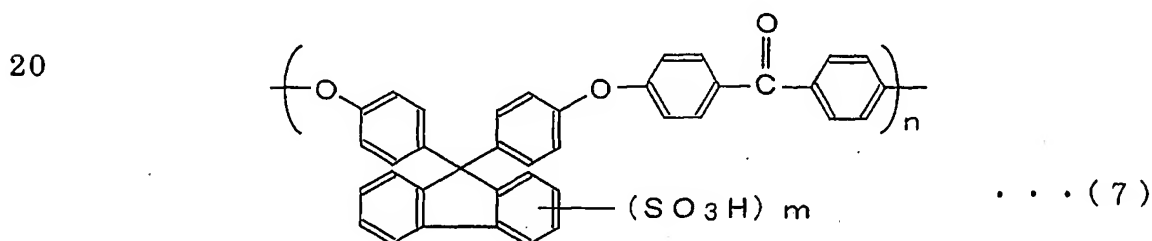
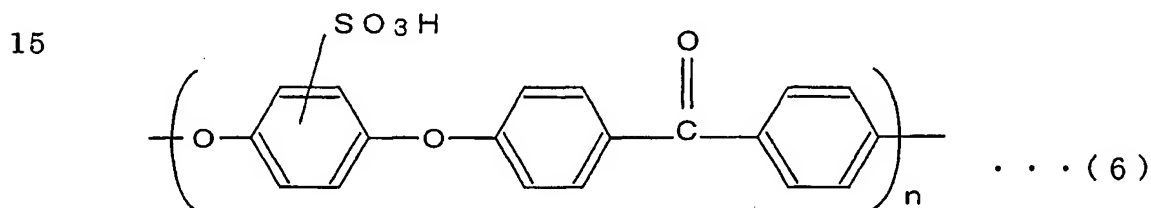
- 前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、式 (1) で示される芳香族化合物単位が50モル%未満で、式 (4) で示される芳香族化合物単位が50モル%を超えると、前記イオン導伝性バインダーとして必要とされるイオン交換容量が得られないことがある。また、式 (1) で示される芳香族化合物単位が70モル%を超え、式 (4) で示される芳香族化合物単位が30モル%未満になると、前述のように導入されるスルホン
- 25

酸基の量が増加して分子構造が弱くなる。

前記イオン導伝性バインダーに用いるスルホン化ポリアリーレン重合体として、具体的には、式(5)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体等を挙げることができる。



また、前記イオン導伝性バインダーは、前記スルホン化ポリアリーレン重合体に代えて、例えば式(6)または式(7)で示されるポリエーテルエーテルケトン重合体を用いてもよい。



さらに、前記イオン導伝性バインダーは、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物を用いてもよい。

次に、本発明の第2の態様について説明する。

前記米国特許第 5 4 0 3 6 7 5 号明細書は、スルホン化された剛直ポリフェニレンを高分子電解質膜に用いることを開示している。しかし、前記スルホン化された剛直ポリフェニレン等のスルホン化ポリアリーレン重合体は、前記高分子電解質膜のみならず、前記触媒層のイオン導伝性バインダーとして使用することも考えられる。そして、前記スルホン化ポリアリーレン重合体を前記イオン導伝性バインダーとして使用することにより、さらにコストを低減することが期待される。

次に、本発明者らは、スルホン化ポリアリーレン重合体を触媒層のイオン導伝性材料として用いる場合について種々検討した。この結果、本発明者らは、前記米国特許第 5 4 0 3 6 7 5 号明細書記載のスルホン化された剛直ポリフェニレン等のスルホン化ポリアリーレン重合体が前記触媒粒子の被覆性に優れていることを見出した。

前記明細書記載のスルホン化された剛直ポリフェニレンを固体高分子型燃料電池の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーとして用いると、該燃料電池の三相界面が増加し、発電量が増加するものと期待される。尚、前記三相界面は、前記触媒層における燃料ガスまたは酸化性ガスと、前記触媒粒子と、前記イオン導伝性バインダーとの界面を言う。

しかし、本発明者らの検討によれば、前記明細書記載のスルホン化された剛直ポリフェニレンを前記イオン導伝性バインダーとして用いても、期待したほどの発電量の増加は得られない。そして、前記発電量は、結果として前記イオン導伝性バインダーに前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物を用いた固体高分子型燃料電池より劣るものであった。これは、前記明細書記載のスルホン化された剛直ポリフェニレンの前記触媒粒子に対する被覆性が高過ぎ、前記三相界面が逆に低減されるためと考えられる。

そこで、本発明の第 2 の態様は、イオン導伝性バインダーにスルホン

化ポリアリーレン重合体を用いたときに、前記三相界面を増加させて、優れた発電性能を得ることができる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

前記目的を達成するために、本発明の第2の態様は、本発明の固体高分子型燃料電池において、前記触媒層は、触媒担体と該触媒担体に担持される触媒とからなる触媒粒子がイオン導伝性バインダーにより一体化されてなり、該イオン導伝性バインダーは、前記式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、前記式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする。

本態様の固体高分子型燃料電池で、前記共重合体は、前記式(1)で示される芳香族化合物単位のみを重合して得られるフェニレン連鎖からなる重合体に対して、該フェニレン連鎖が前記式(2)で示される芳香族化合物単位により分断された分子構造を備える。前記共重合体によれば、前記触媒粒子の表面を適度に被覆することができ、前記触媒層において前記三相界面が増加する。従って、本態様の固体高分子型燃料電池によれば、発電量が増加し、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物を用いた固体高分子型燃料電池と同等の発電性能を得ることができる。前記スルホン化ポリアリーレン重合体において、前記式(1)で示される芳香族化合物単位と前記式(2)で示される芳香族化合物単位とのモル比を前記範囲とする理由は前述の通りである。

また、前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、イオン導伝性を示すために、水分を含んでいる必要がある。そこで、前記イオン導伝性バインダーは、80℃の温度で、相対湿度90%の環境下に、15～40重量%の範囲の水分を含むことが好ましい。前記水分が15重量%未満ではイオン導伝性が得られず、40重量%を超えると前記触媒層中で燃料

ガスまたは酸化性ガスが拡散しにくくなる。

また、前記イオン導伝性バインダーは、 $1.9 \sim 2.4 \text{ meq/g}$ の範囲のイオン交換容量を備えることが好ましい。イオン交換容量が 1.9 meq/g 未満では十分な発電性能が得られないことがあり、 2.4
5 meq/g を超えると前記スルホン化ポリアリーレン重合体のスルホン酸基の量が増加して分子構造が弱くなる。

また、前記イオン導伝性バインダーは、前記触媒層において前記三相界面を増加させるために、前記触媒担体に担持されている触媒の表面積の $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上を被覆していることが好ましい。前記イオン導伝性
10 バインダーが被覆する前記触媒の表面積が $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満であるときには、十分な発電性能が得られないことがある。

一方、前記固体高分子型燃料電池では、発電性能を向上するために、前記電極と、前記高分子電解質膜との密着性が高いことが望ましい。そこで、本態様の固体高分子型燃料電池は、前記高分子電解質膜が、式
15 (1)で示される芳香族化合物単位 $30 \sim 95$ モル%と、式(2)で示される芳香族化合物単位 $70 \sim 5$ モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする。

この結果、前記触媒層を構成するイオン導伝性バインダーと、前記高
20 分子電解質膜とが、同種の樹脂で構成されることになり、前記電極と前記高分子電解質膜との間で優れた密着性を得ることができる。前記式(1)で示される芳香族化合物単位と前記式(2)で示される芳香族化合物単位とのモル比を前記範囲とする理由は前述の通りである。

本態様では、前記イオン導伝性バインダーまたは前記高分子電解質膜
25 として、具体的には、前記式(3)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体等を用いることができる。

また、前記イオン導伝性バインダーは、前述のように前記触媒粒子を被覆するので、触媒担体の比表面積が小さいと、前記触媒層中で燃料ガスまたは酸化性ガスが拡散しにくくなる。そこで、前記触媒担体は、前記触媒層中で燃料ガスまたは酸化性ガスが拡散しやすくするために、比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のカーボンブラックであることが好ましい。

次に、本発明の第3の態様について説明する。

前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、前記のように触媒粒子の被覆性に優れているので、前記触媒層を形成するイオン導伝性バインダーとして用いると、前記三相界面が増加し、発電量が増加するものと期待される。

ところが、前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、分子構造が直線的であって、長さ方向を揃えて整列すると隣接する分子との間に間隙ができにくくなるので、前記触媒粒子を被覆したときに多孔質体である触媒担体の細孔が閉塞されやすくなる。前記触媒担体の細孔が閉塞されると、前記燃料ガスまたは酸化性ガスのガス拡散性が低減し、前記三相界面が増加しても十分な発電性能を得られないことがある。

そこで、本発明の第3の態様は、イオン導伝性バインダーにスルホン化ポリアリーレン重合体を用いたときに、前記触媒担体の細孔を閉塞しにくく、さらに優れた発電性能を得ることができる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

前記目的を達成するために、本発明の第3の態様は、本発明の固体高分子型燃料電池において、前記触媒層は、触媒担体と該触媒担体に担持される触媒とからなる触媒粒子がイオン導伝性バインダーにより一体化されてなり、該イオン導伝性バインダーは、前記式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、前記式(4)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有

するスルホン化ポリアリーレン重合体からなり、前記触媒担体は、直径100nm以下の細孔により形成される細孔容積が1.0～1.5ml/gの範囲にある多孔質体からなることを特徴とする。

前記スルホン化ポリアリーレン重合体によれば、前記式(4)で示される芳香族化合物単位において、aが2以上であることによりポリエーテル鎖が長くなる。エーテル結合は、酸素を中心とする結合角が180°より小さいので、ポリエーテル鎖が長くなり前記エーテル結合の数が多くなるほど、分子構造がジグザグ状になる。この結果、前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、長さ方向に揃えて整列しても、隣接する分子との間に間隙を生じ、前記触媒粒子を被覆したときに多孔質体である触媒担体の細孔を閉塞し難くなる。

このとき、前記触媒担体は、直径100nm以下の細孔により形成される細孔容積が1.0～1.5ml/gの範囲にある多孔質体からなることにより、前記のようにポリエーテル鎖が長く、ジグザグ状のスルホン化ポリアリーレン重合体により、前記細孔が閉塞されにくく、良好なガス拡散性を得ることができる。

前記触媒担体は、前記多孔質体の細孔容積が1.0ml/g未満では、前記スルホン化ポリアリーレン重合体により閉塞される細孔が増加して十分なガス拡散性を得ることができない。また、前記多孔質体の細孔容積が1.5ml/gを超えると、前記燃料ガスまたは酸化性ガスと、前記触媒粒子と、前記イオン導伝性バインダーとの三相界面を十分な量とすることができない。

本発明の固体高分子型燃料電池によれば、前記構成とすることにより、前記三相界面が増大すると共に、触媒層において十分な量のガス拡散性を得られるので、優れた発電性能を得ることができる。

ここで、前記スルホン化ポリアリーレン重合体では、前記スルホン酸

基は、前記式（１）で示される芳香族化合物単位の A_r で示される芳香環にのみ導入される。従って、前記式（１）で示される芳香族化合物単位と前記式（４）で示される芳香族化合物単位とのモル比を変えることにより、導入されるスルホン酸基の量、換言すればイオン交換容量を調整することができる。

そこで、前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、前記式（１）で示される芳香族化合物単位が 30 モル％未満で、前記式（４）で示される芳香族化合物単位が 70 モル％を超えると、イオン導伝性バインダーとして必要とされるイオン交換容量が得られない。また、前記式（１）で示される芳香族化合物単位が 95 モル％を超え、前記式（４）で示される芳香族化合物単位が 5 モル％未満になると、導入されるスルホン酸基の量が増加して分子構造が弱くなる。

前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、前記構成とすることにより、 $1.7 \sim 2.2 \text{ meq/g}$ の範囲のイオン交換容量を備えることが好ましい。前記イオン導伝性バインダーとしては、具体的には、前記式（５）で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体等を用いることができる。

一方、前記固体高分子型燃料電池では、発電性能を向上するために、前記電極と、前記高分子電解質膜との密着性が高いことが望ましい。そこで、本態様の固体高分子型燃料電池は、前記高分子電解質膜が、前記式（１）で示される芳香族化合物単位 30 ～ 95 モル％と、前記式（２）で示される芳香族化合物単位 70 ～ 5 モル％とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする。

この結果、前記触媒層を構成するイオン導伝性バインダーと、前記高分子電解質膜とが、同種の樹脂で構成されることになり、前記電極と前

記高分子電解質膜との間で優れた密着性を得ることができる。前記式（１）で示される芳香族化合物単位と前記式（２）で示される芳香族化合物単位とのモル比を前記範囲とする理由は前述の通りである。

前記高分子電解質膜としては、例えば前記式（３）で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体を用いることができる。

次に、本発明の第４の態様について説明する。

前記スルホン化ポリアリーレン重合体を前記燃料極及び酸素極の両極のイオン導伝性バインダーとして用いた固体高分子型燃料電池では、電流密度が高くなったときに、発電性能が大きく低下することがある。

そこで、本発明の第４の態様は、高電流密度域においても優れた発電性能を得ることができる固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

本発明者らは、前記スルホン化ポリアリーレン重合体を前記イオン導伝性バインダーとして用いた固体高分子型燃料電池において、電流密度が高くなったときに、発電性能が大きく低下する理由について鋭意検討を重ね、次の知見を得た。

まず、前記スルホン化ポリアリーレン重合体が良好なイオン導伝性を示すためには、ある程度水分を含有している必要があり、該スルホン化ポリアリーレン重合体自体、保水性に優れている。

一方、前記固体高分子型燃料電池では、前述のように、前記燃料極に供給された水素、メタノール等の還元性ガスから生成したプロトン（ H^+ ）が前記酸素極側に移動して空気、酸素等の酸化性ガスと反応して水を生成することにより発電が行われる。このとき、前記プロトンは H^+ 単独ではなく、例えば H_3O^+ のような水和イオンとして、前記燃料極から前記酸素極へ移動する。

この結果、前記燃料極では水分が前記プロトンにより運び去られるた

め水分が減少するのに対し、前記酸素極では前記プロトンと酸性ガスとの反応により生成する水の他に、前記プロトンが水和イオンとして水分を運んでくるので、水分に富む状態となりやすい。ところが、前記スルホン化ポリアリーレン重合体は前述のように保水性に優れているため、

- 5 前記水分が酸素極に留まり排水されにくい。

この現象は、電流密度が高くなるほど助長される。そこで、高電流密度域では、前記酸素極において前記スルホン化ポリアリーレン重合体が保持する水分のために触媒層内のガスの拡散が妨げられることとなり、発電性能が低下するものと考えられる。

- 10 本発明の第4の態様は、前記知見に基づいてなされたものであり、前記目的を達成するために、前記触媒層は、触媒担体と該触媒担体に担持される触媒とからなる触媒粒子がイオン導伝性バインダーにより一体化されてなり、前記酸素極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、
- 15 パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物からなり、前記燃料極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、前記式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、前記式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする。

- 本発明の固体高分子型燃料電池では、前記燃料極の触媒層を形成する
- 20 イオン導伝性バインダーを前記スルホン化ポリアリーレン重合体とし、前記酸素極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーをパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物としたものである。ここで、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、イオン導伝性を示すためにそれほど水分を含有している必要はなく、前記スルホン化ポリアリーレン重合体に比較して保水性が低い。
- 25

従って、本発明の固体高分子型燃料電池によれば、高電流密度域で、

前記燃料極で生成するプロトンが該燃料極側の水分を前記酸素極側に運び込んだとしても、前記酸素極側のイオン導伝性バインダーが保水性の低い前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物からなるので、前記水分が排出されやすく、前記触媒層内でのガスの拡散が妨げられることがなく、優れた発電性能を得ることができる。

前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、前記式（１）で示される芳香族化合物単位のみを重合して得られるフェニレン連鎖からなる重合体に対して、該フェニレン連鎖が前記式（２）で示される芳香族化合物単位により分断された分子構造を備えるので、前記触媒粒子の表面を適度に被覆し、前記三相界面を増加させて、発電量を増加させることができる。前記式（１）で示される芳香族化合物単位と前記式（２）で示される芳香族化合物単位とのモル比を前記範囲とする理由は前述の通りである。

本態様の固体高分子型燃料電池では、前記燃料極の触媒層を形成する前記イオン導伝性バインダーとして用いる前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、 $1.9 \sim 2.4 \text{ meq/g}$ の範囲のイオン交換容量を備えることが好ましい。イオン交換容量が 1.9 meq/g 未満であると前記イオン導伝性バインダーとして必要なイオン導伝性が得られないことがあり、 2.4 meq/g を超えると前述のようにスルホン酸基の量が増加するために機械的強度が低下する。

一方、本態様の固体高分子型燃料電池では、前記酸素極の触媒層を形成する前記イオン導伝性バインダーとして用いる前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、 $0.8 \sim 1.0 \text{ meq/g}$ の範囲のイオン交換容量を備えることが好ましい。イオン交換容量が 0.8 meq/g 未満であると前記イオン導伝性バインダーとして必要なイオン導伝性が得られないことがあり、 1.0 meq/g を超えると前記スルホ

ン化ポリアリーレン重合体の場合と同様にスルホン酸基の量が増加するために機械的強度が低下する。

また、本態様の固体高分子型燃料電池では、さらにコストを低減するために、前記高分子電解質膜が、前記式（１）で示される芳香族化合物
5 単位 30～95 モル％と、前記式（２）で示される芳香族化合物単位 70～5 モル％とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることが好ましい。前記式（１）で示される芳香族化合物単位と前記式（２）で示される芳香族化合物単位とのモル比を前記範囲とする理由は前述の通りである。

10 本態様では、前記燃料極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーまたは前記高分子電解質膜として、具体的には、前記式（５）で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体等を用いることができる。

次に、本発明の第５の態様について説明する。

前記スルホン化ポリアリーレン重合体を前記燃料極及び酸素極の両極
15 のイオン導伝性バインダーとして用いた固体高分子型燃料電池では、相対湿度が 35～65％という比較的低い環境下で使用したときに、経時的に発電性能が大きく低下することがある。

そこで、本発明の第５の態様は、相対湿度が比較的低い環境下においても優れた発電性能を得ることができる固体高分子型燃料電池を提供する
20 ことを目的とする。

本発明者らは、前記スルホン化ポリアリーレン重合体を前記イオン導伝性バインダーとして用いた固体高分子型燃料電池が、相対湿度が比較的低い環境下で発電性能の低下を来す理由について鋭意検討を重ね、次の知見を得た。

25 まず、前記スルホン化ポリアリーレン重合体が良好なイオン導伝性を示すためには、ある程度水分を含有している必要があり、前記イオン伝

導性は湿度依存性がある。

一方、前記固体高分子型燃料電池では、前述のように、前記燃料極に供給された水素、メタノール等の還元性ガスから生成したプロトン (H^+) が前記酸素極側に移動して空気、酸素等の酸化性ガスと反応して水を生成することにより発電が行われる。このとき、前記プロトンは H^+ 単独ではなく、例えば H_3O^+ のような水和イオンとして、前記燃料極から前記酸素極へ移動する。

この結果、前記酸素極では前記プロトンと酸性ガスとの反応により生成する水の他に、前記プロトンが水和イオンとして運搬する水分が存在し、比較的水分に富む状態となるのに対し、前記燃料極では水分が前記プロトンにより運び去られるため水分が低下した状態となりやすい。そこで、相対湿度が比較的低い環境下では、前記燃料極側で前記スルホン化ポリアリーレン重合体のイオン導伝性が低下しやすく、このために発電性能が低下するものと考えられる。

本発明の第5の態様は、前記知見に基づいてなされたものであり、前記目的を達成するために、前記触媒層は、触媒担体と該触媒担体に担持される触媒とからなる触媒粒子がイオン導伝性バインダーにより一体化されてなり、前記酸素極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、前記式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、前記式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなり、前記燃料極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物からなることを特徴とする。

本態様の固体高分子型燃料電池は、前記酸素極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーを前記スルホン化ポリアリーレン重合体とし、前記燃料極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーをパーフルオロア

ルキレンスルホン酸高分子化合物としたものである。ここで、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、イオン導伝性を示すためにそれほど水分を含有している必要はなく、前記スルホン化ポリアリーレン重合体に比較して前記イオン伝導性の湿度依存性が低い。

- 5 従って、本態様の固体高分子型燃料電池によれば、比較的相対湿度が低い状態で、前記燃料極で生成するプロトンが該燃料極側の水分を前記酸素極側に運び去ったとしても、該燃料極側のイオン導伝性バインダーのイオン導伝性が低下しにくく、優れた発電性能を得ることができる。

- 10 前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、前記式（１）で示される芳香族化合物単位のみを重合して得られるフェニレン連鎖からなる重合体に対して、該フェニレン連鎖が前記式（２）で示される芳香族化合物単位により分断された分子構造を備えるので、前記触媒粒子の表面を適度に被覆し、前記三相界面を増加させて、発電量を増加させることができる。前記式（１）で示される芳香族化合物単位と前記式（３）で示される芳香族化合物単位とのモル比を前記範囲とする理由は前述の通りである。

- 20 本態様の固体高分子型燃料電池では、前記酸素極の触媒層を形成する前記イオン導伝性バインダーとして用いる前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、 $1.9 \sim 2.4 \text{ meq/g}$ の範囲のイオン交換容量を備えることが好ましい。イオン交換容量が 1.9 meq/g 未満であると前記イオン導伝性バインダーとして必要なイオン導伝性が得られないことがあり、 2.4 meq/g を超えると前述のようにスルホン酸基の量が増加するために機械的強度が低下する。

- 25 一方、本態様の固体高分子型燃料電池では、前記燃料極の触媒層を形成する前記イオン導伝性バインダーとして用いる前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、 $0.8 \sim 1.0 \text{ meq/g}$ の範囲の

イオン交換容量を備えることが好ましい。イオン交換容量が 0.8 meq/g 未満であると前記イオン導伝性バインダーとして必要なイオン導伝性が得られないことがあり、 1.0 meq/g を超えると前記スルホン化ポリアリーレン重合体の場合と同様にスルホン酸基の量が増加するために機械的強度が低下する。

また、本態様の固体高分子型燃料電池では、さらにコストを低減するために、前記高分子電解質膜が、前記式(1)で示される芳香族化合物単位 $30 \sim 95$ モル%と、前記式(2)で示される芳香族化合物単位 $70 \sim 5$ モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることが好ましい。前記式(1)で示される芳香族化合物単位と前記式(2)で示される芳香族化合物単位とのモル比を前記範囲とする理由は前述の通りである。

本態様では、前記燃料極の触媒層を形成する前記イオン導伝性バインダーまたは前記高分子電解質膜として、具体的には、前記式(5)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体等を用いることができる。

次に、本発明の第6の態様について説明する。

本発明の第6の態様は、触媒層を形成する触媒が、単位重量当たりの大きな有効面積を備え、これにより優れた発電性能を備える固体高分子型燃料電池を提供することを目的とする。

本発明の第6の態様は、前記目的を達成するために、本発明の固体高分子型燃料電池において、前記触媒層は、側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなるイオン導伝性材料と、該スルホン化ポリアリーレン重合体の該スルホン酸基の水素イオンを触媒イオンとイオン交換した後、該触媒イオンを還元することにより生成せしめられて該イオン導伝性材料に担持されている触媒とからなることを特徴とする。

本態様の固体高分子型燃料電池では、前記触媒は前記のようにイオンの還元により生成するものであるため、担体粒子に粉末状の触媒を担持させる場合に比較して遙かに小さくすることが可能であり、該触媒の単位重量当たりの有効表面積が格段に大きくなる。従って、本発明の固体
5 高分子型燃料電池は、前記触媒層において、燃料ガスまたは酸化性ガスと、前記触媒とが接触し易くなり、発電性能を向上することができる。また、触媒の量自体を低減することができるので、製造コストをさらに低減することができる。

前記イオン交換は、例えば、触媒となる貴金属の錯体と、水溶性有機
10 溶剤、非イオン性界面活性剤、非金属性塩基から選択される少なくとも1種の添加剤とを含む溶液中に、前記イオン導伝性材料を浸漬することにより行うことができる。

本態様の固体高分子型燃料電池において、前記イオン導伝性材料は、例えば、前記式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、
15 前記式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなる。前記式(1)で示される芳香族化合物単位と前記式(2)で示される芳香族化合物単位とのモル比を前記範囲とする理由は前述の通りである。

20 また、本態様の固体高分子型燃料電池では、さらに発電性能を向上するために、前記電極と、前記高分子電解質膜との密着性が高いことが望ましい。そこで、本発明の固体高分子型燃料電池は、前記高分子電解質膜が、前記式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、前記式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共
25 重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする。

この結果、前記触媒層を構成するイオン導伝性材料と、前記高分子電解質膜とが同種の樹脂で構成されることになり、前記電極と前記高分子電解質膜との間で優れた密着性を得ることができる。前記式（１）で示される芳香族化合物単位と前記式（２）で示される芳香族化合物単位とのモル比を前記範囲とする理由は前述の通りである。

本態様では、前記燃料極の触媒層を形成する前記イオン導伝性バインダーまたは前記高分子電解質膜として、具体的には、前記式（５）で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体等を用いることができる。

10 図面の簡単な説明

図１は、本発明に係る固体高分子型燃料電池の構成を示す説明的断面図である。

図２は、図１示の固体高分子型燃料電池のＱ値を測定する装置の説明図である。

15 図３は、図２の装置によるＱ値の測定例を示すグラフである。

図４は、本発明の第１の態様に係る固体高分子型燃料電池において、高分子電解質膜の１１０℃における動的粘弾性係数に対するイオン導伝性高分子バインダーの１１０℃における動的粘弾性係数の比と、発電電位との関係を示すグラフである。

20 図５は、本発明の第２の態様に係る固体高分子型燃料電池の発電性能を示すグラフである。

図６は、本発明の第３の態様に係る固体高分子型燃料電池の触媒層における触媒担体の細孔分布を示すグラフである。

図７は、本発明の第３の態様に係る固体高分子型燃料電池の電極単体の発電性能を示すグラフである。

25 図８は、本発明の第３の態様に係る固体高分子型燃料電池の発電性能

を示すグラフである。

図 9 は、本発明の第 4 の態様に係る固体高分子型燃料電池の発電性能を示すグラフである。

図 10 は、本発明の第 5 の態様に係る固体高分子型燃料電池の発電性能を示すグラフである。

図 11 は、本発明の第 5 の態様に対する比較例の固体高分子型燃料電池の発電性能を示すグラフである。

図 12 は、本発明の第 6 の態様に係る固体高分子型燃料電池の発電性能を示すグラフである。

10

発明を実施するための最良の形態

次に、本発明の第 1 の実施形態について説明する。

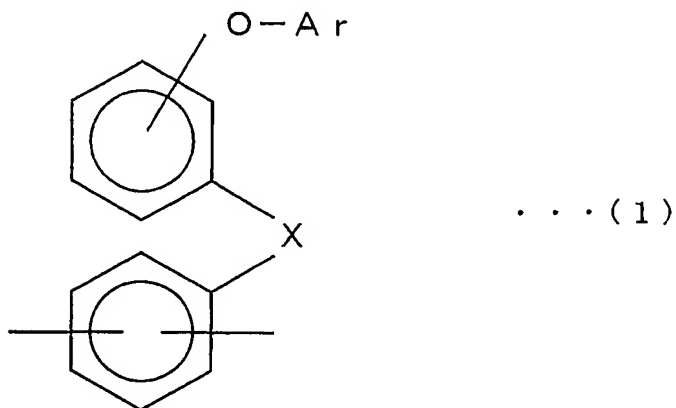
本実施形態の固体高分子型燃料電池は、図 1 示のように、高分子電解質膜 1 と、酸素極 2、燃料極 3 の 1 対の電極とからなる。酸素極 2 と燃料極 3 とは、いずれも拡散層 4 と、拡散層 4 上に形成された触媒層 5 とを備えている。そして、高分子電解質膜 1 は、酸素極 2、燃料極 3 の触媒層 5、5 間に挟持されている。

各拡散層 4 は外面側に密着するセパレータ 6 を備えている。セパレータ 6 は、酸素極 2 では空気等の酸素含有気体が流通される酸素通路 2 a を、燃料極 3 では水素等の燃料ガスが流通される燃料通路 3 a を、拡散層 4 側に備えている。

本実施形態では、前記固体高分子型燃料電池の高分子電解質膜 1 として、例えば、式 (1) で示される芳香族化合物単位 30 ~ 95 モル%と、式 (2) で示される芳香族化合物単位 70 ~ 5 モル%とからなるポリアリーレン重合体を濃硫酸と反応させることによりスルホン化し、側鎖にスルホン酸基を導入したスルホン化ポリアリーレン重合体を用いる。前

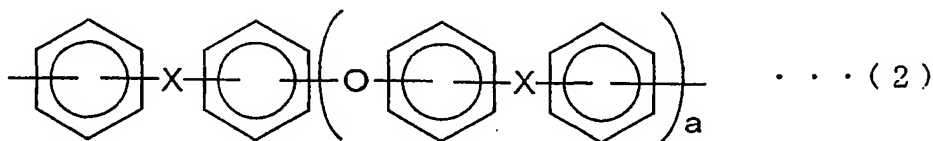
記スルホン化ポリアリーレン重合体は、110℃における動的粘弾性係数が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11}$ Pa の範囲にある。

5



- 10 (式中、Ar はアリール基を示し、X は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (p は 1 ~ 10 の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選択される 1 種の 2 価の電子吸引性基である)

15



(式中、X は式 (1) と同義であり、各 X は互いに同一であっても異なってもよく、a は 0 ~ 3 の整数である)

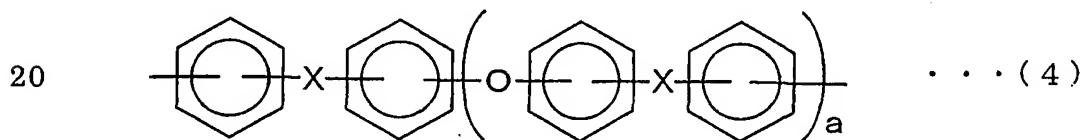
- 前記式 (1) に対応するモノマーとしては、例えば、2, 5-ジクロロ-4'-フェノキシベンゾフェノン等を挙げることができる。また、
 20 前記式 (2) に対応するモノマーとしては、例えば、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビス(4-クロロベンゾイル)ジフェニルエーテル等を挙げることができる。

- 前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、N-メチルピロリドン等の
 25 溶媒に溶解し、キャスト法により所望の乾燥膜厚に製膜することにより、高分子電解質膜 1 とされる。

前記固体高分子型燃料電池において、酸素極 2、燃料極 3 の拡散層 4 はカーボンペーパーと下地層とからなる。拡散層 4 は、例えばカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン (PTFE) とを所定の重量比で混合し、エチレングリコール等の有機溶媒に均一に分散したスラリーを、前記カーボンペーパーの片面に塗布、乾燥させて前記下地層とすることにより形成される。

また、触媒層 5 は、触媒粒子をイオン導伝性バインダーと所定の重量比で均一に混合した触媒ペーストを、下地層 7 上に所定の白金量となるようにスクリーン印刷して、乾燥することにより形成される。前記触媒粒子は、例えばカーボンブラック (ファーネスブラック) に白金を所定の重量比で担持させてなる。前記乾燥は、例えば、60℃で10分間乾燥したのち、120℃で減圧乾燥することにより行う。

前記イオン導伝性バインダーとしては、例えば、前記式 (1) で示される芳香族化合物単位 50～70 モル%と、式 (4) で示される芳香族化合物単位 50～30 モル%とからなるポリアリーレン重合体を濃硫酸と反応させることによりスルホン化し、側鎖にスルホン酸基を導入したスルホン化ポリアリーレン重合体を N-メチルピロリドン等の溶媒に溶解したものを用いることができる。



(式中、X は式 (1) と同義であり、各 X は互いに同一であっても異なってもよく、a は 2 以上の整数である)

また、前記イオン導伝性バインダーとして、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物 (例えば、デュポン社製ナフィオン (商品名)) を N-メチルピロリドン等の溶媒に溶解したものを用いることも

できる。

前記イオン導伝性バインダーは、 110°C における動的粘弾性係数が、前記高分子電解質膜の $1/2 \sim 1/1000$ の範囲にある。

そして、高分子電解質膜1を、酸素極2、燃料極3の触媒層5に挟持
5 させた状態でホットプレスすることにより、前記固体高分子型燃料電池が形成される。前記ホットプレスは、例えば、 80°C 、 5 MPa で2分間の1次プレスの後、 160°C 、 4 MPa で1分間の2次プレスを施すことにより行うことができる。

次に、本発明の第2の実施形態について説明する。

10 本実施形態の固体高分子型燃料電池は、図1示の構成において、触媒層5を形成するイオン導伝性バインダーとして、前記式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、前記式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなるポリアリーレン重合体を濃硫酸と反応させることによりスルホン化し、側鎖にスルホン酸基を導入した
15 スルホン化ポリアリーレン重合体を用いる。前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、N-メチルピロリドン等の溶媒に溶解することにより、前記イオン導伝性バインダーとして用いられる。

また、本実施形態では、触媒層5を形成する触媒粒子として、比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ 以上のカーボンブラック（ファーネスブラック）に
20 白金を所定の重量比で担持させたものを用いる。

そして、本実施形態の固体高分子型燃料電池は、前記触媒層5の構成を除く他の構成は、第1の実施形態の固体高分子型燃料電池と全く同一であり、第1の実施形態と全く同一にして形成することができる。

前記イオン導伝性バインダーを形成するスルホン化ポリアリーレン重
25 合体は、イオン交換容量 $1.9 \sim 2.4\text{ meq/g}$ であり、 80°C 、相対湿度90%の環境下において15～40重量%の水分を含んでいる。

また、前記イオン導伝性バインダーは、前記カーボンプラックに担持されている白金の表面積の $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上を被覆することができる。

次に、本発明の第3の実施形態について説明する。

本実施形態の固体高分子型燃料電池は、図1示の構成において、触媒層5を形成する前記イオン導伝性バインダーとして、前記式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、前記式(4)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体を用いる。前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、N-メチルピロリドン等の溶媒に溶解することにより、前記イオン導伝性バインダーとして用いられる。

また、本実施形態では、前記触媒粒子として、比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、直径 100 nm 以下の細孔により形成される細孔容積が $1.0 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ の範囲にあるカーボンプラック（ファーンエスブラック）に白金を所定の重量比で担持させたものを用いる。

そして、本実施形態の固体高分子型燃料電池は、前記触媒層5の構成を除く他の構成は、第1の実施形態の固体高分子型燃料電池と全く同一であり、第1の実施形態と全く同一にして形成することができる。

前記イオン導伝性バインダーを形成するスルホン化ポリアリーレン重合体は、 $1.7 \sim 2.2 \text{ meq/g}$ の範囲のイオン交換容量を備えている。また、前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、前記式(4)中の a が2以上の整数であることにより、ポリエーテル鎖が延長されて分子構造がジグザグになる。

従って、前記イオン導伝性バインダーは、前記カーボンプラックに担持されている白金の表面積の $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上を被覆することができる。

また、前記イオン導伝性バインダーによれば、前記カーボンプラックの細孔が閉塞されにくく、十分なガス拡散性を得ることができる。

次に、本発明の第4の実施形態について説明する。

本実施形態の固体高分子型燃料電池は、図1示の構成において、酸素極2の触媒層5を形成するイオン導伝性バインダーとして、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物等をイソプロパノール、*n*-プロパノール等の溶媒に溶解してなるものを用いる。一方、燃料極3の触媒層5を形成するイオン導伝性バインダーとしては、スルホン化ポリアリーレン重合体を*N*-メチルピロリドン等の溶媒に溶解してなるものを用いる。

そして、本実施形態の固体高分子型燃料電池は、前記酸素極2の触媒層5と、燃料極3の触媒層5との構成を除く他の構成は、第1の実施形態の固体高分子型燃料電池と全く同一であり、第1の実施形態と全く同一にして形成することができる。

燃料極3の触媒層5におけるイオン導伝性バインダーを形成する前記スルホン化ポリアリーレン重合体としては、前記式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、前記式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなるポリアリーレン重合体を濃硫酸と反応させることによりスルホン化し、側鎖にスルホン酸基を導入したものを用いることができる。また、前記式(1)、(2)に対応するモノマーとしては、第1の実施形態における高分子電解質膜1の場合と同一のものを用いることができる。

次に、本発明の第5の実施形態について説明する。

本実施形態の固体高分子型燃料電池は、図1示の構成において、酸素極2の触媒層5を形成するイオン導伝性バインダーとして、スルホン化ポリアリーレン重合体を*N*-メチルピロリドン等の溶媒に溶解してなるものを用いる。一方、燃料極3の触媒層5を形成するイオン導伝性バインダーとしては、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物等を

イソプロパノール、*n*-プロパノール等の溶媒に溶解してなるものを用いる。

そして、本実施形態の固体高分子型燃料電池は、前記酸素極 2 の触媒層 5 と、燃料極 3 の触媒層 5 との構成を除く他の構成は、第 1 の実施形態の固体高分子型燃料電池と全く同一であり、第 1 の実施形態と全く同一にして形成することができる。

酸素極 2 の触媒層 5 におけるイオン導伝性バインダーを形成するスルホン化ポリアリーレン重合体としては、前記式 (1) で示される芳香族化合物単位 30 ~ 95 モル%と、前記式 (2) で示される芳香族化合物単位 70 ~ 5 モル%とからなるポリアリーレン重合体を濃硫酸と反応させることによりスルホン化し、側鎖にスルホン酸基を導入したものを用いることができる。また、前記式 (1)、(2) に対応するモノマーとしては、第 1 の実施形態における高分子電解質膜 1 の場合と同一のものを

次に、本発明の第 6 の実施形態について説明する。

本実施形態の固体高分子型燃料電池は、図 1 示の構成において、触媒層 5 を次のようにして形成する。

まず、カーボンブラック（ファーンズブラック）を、スルホン化ポリアリーレン重合体からなるイオン導伝性材料を *N*-メチルピロリドン等の溶媒に溶解してなる溶液と所定の重量比で均一に混合してペーストを調製する。次に、前記ペーストを拡散層 4 の下地層上にスクリーン印刷して、乾燥することにより、前記カーボンブラックを含むイオン導伝性材料層を形成する。

次に、前記イオン導伝性材料層を、カーボンペーパーと下地層とからなる拡散層 4 と共に、触媒となる貴金属の錯体と、水溶性有機溶剤、非イオン性界面活性剤、非金属性塩基から選択される少なくとも 1 種の添

加剤とを含む水溶液中に浸漬する。そして、前記イオン導伝性材料層を形成するスルホン化ポリアリーレン重合体のスルホン酸基の水素イオンを前記貴金属イオンによりイオン交換する。

次に、前記貴金属イオンを還元して該貴金属の単体からなる触媒を生成せしめ、該触媒が前記イオン導伝性材料層に担持されている触媒層5を形成する。

そして、本実施形態の固体高分子型燃料電池は、前記触媒層との構成を除く他の構成は、第1の実施形態の固体高分子型燃料電池と全く同一であり、第1の実施形態と全く同一にして形成することができる。

10 前記イオン導伝性材料を形成するスルホン化ポリアリーレン重合体としては、前記式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、前記式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなるポリアリーレン重合体を濃硫酸と反応させることによりスルホン化し、側鎖にスルホン酸基を導入したものが用いられる。前記式(1)、(2)に
15 対応するモノマーとしては、第1の実施形態における高分子電解質膜1の場合と同一のものをを用いることができる。

前記貴金属の錯体としては、例えば、 $\text{Pt}[\text{NH}_3]_4^{2+}$ を含む錯塩を挙げるることができる。前記添加剤に用いる前記水溶性有機溶剤としては、メタノール、エタノール、エチレングリコール等を挙げることができる。

20 前記非イオン性界面活性剤としてはポリオキシエチレンドデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル等を挙げるができる。さらに、前記非金属性塩基としてはアンモニア等を挙げるができる。

前記貴金属イオンの還元は、例えば水素化ホウ素ナトリウムと炭酸ナトリウムとを含む還元性水溶液を用いて行うことができる。
25

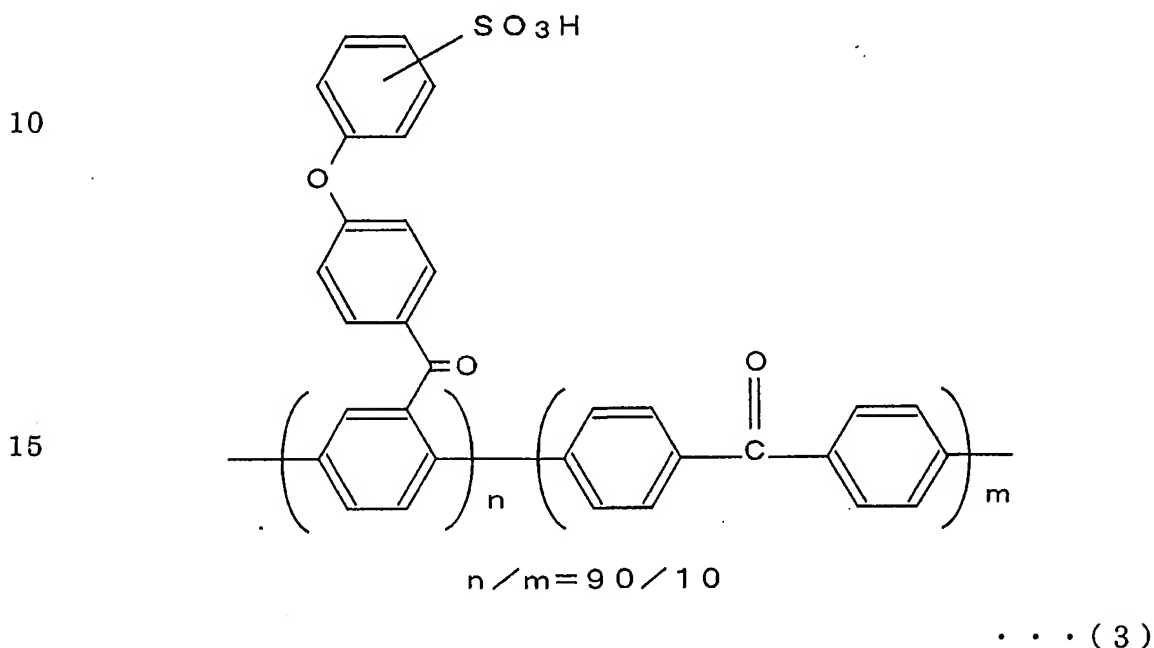
尚、触媒層5に含まれる前記カーボンブラックは、触媒層5において

電導性粒子として作用する。

次に、実施例及び比較例を示す。

〔実施例 1〕

本実施例では、まず、式 (3) で示されるスルホン化ポリアリーレン
5 重合体を N-メチルピロリドンに溶解し、キャスト法により乾燥膜厚 5
0 μm 、イオン交換容量 2.3 meq/g の高分子電解質膜 1 を調製し
た。



次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン (PTFE)
20 とをカーボンブラック : PTFE = 2 : 3 の重量比で混合し、エチレン
グリコールに均一に分散したスラリーを調製した。前記スラリーをカー
ボンペーパーの片面に塗布、乾燥することにより下地層とし、該カーボ
ンペーパーと該下地層とからなる拡散層 4 を形成した。前記拡散層 4 は、
酸素極 2 側のものと、燃料極 3 側のものとを、同一の構成で 1 つずつ用
25 意した。

次に、カーボンブラックに白金を担持させた触媒粒子を、イオン導伝

性バインダーと均一に混合して、触媒ペーストを調製した。前記触媒粒子において、カーボンブラックと白金との重量比は1 : 1になっている。前記のイオン導伝性バインダーは、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デュポン社製ナフィオン（商品名））をN-メチルピロリドンに溶解してなる。そして、前記触媒ペーストは、前記触媒粒子とイオン導伝性バインダーとが、触媒粒子 : バインダー = 8 : 5 の重量比で均一に混合されている。

次に、前記触媒ペーストを前記下地層上に 0.5 mg/cm^2 の白金量となるようにしてスクリーン印刷して、乾燥することにより触媒層5を形成した。前記乾燥は、 60°C で10分間乾燥したのち、 120°C で減圧乾燥することにより行った。

次に、高分子電解質膜1を、酸素極2、燃料極3の触媒層5に挟持させた状態でホットプレスすることにより、図1示の固体高分子型燃料電池を形成した。前記ホットプレスは、 80°C 、 5 MPa で2分間の1次プレスの後、 160°C 、 4 MPa で1分間の2次プレスを実施することにより行った。

高分子電解質膜1とイオン導伝性バインダーとの動的粘弾性係数は、レオメトリック・サイエンス社製の粘弾性アナライザー-RSA II（商品名）を用い、引張モードで測定した。測定条件は、周波数 10 Hz （ 62.8 rad/sec ）、歪み 0.05% とし、窒素気流中、室温～ 350°C の温度範囲で、 110°C のときの測定値を動的粘弾性係数とした。この結果、本実施例の高分子電解質膜1の 110°C における動的粘弾性係数は $4 \times 10^{10} \text{ Pa}$ 、イオン導伝性バインダーの 110°C における動的粘弾性係数は $6.7 \times 10^7 \text{ Pa}$ であった。結果を表1に示す。

次に、図2示の装置を用いて、本実施例の固体高分子型燃料電池の高分子電解質膜1と、酸素極2、燃料極3との密着性の指標としてのQ値

を測定した。

図2示の装置は、高分子電解質膜1の片面のみに図1示の酸素極2及び燃料極3と同一の構成の電極11を設けたものを、水槽12の底部に配設し、水槽12に収容されたpH1の硫酸水溶液13に、電極11の
5 高分子電解質膜1を接触させるようにしたものである。図2の装置は、硫酸水溶液13中に浸漬された参照極14と対照極15とを備え、参照極14、対照極15、電極11の拡散層4はそれぞれポテンシオスタッド16に接続されている。また、電極11は、図1示の酸素極2の酸素通路2aまたは燃料極3の燃料通路3aに対応してガス通路11aを備
10 えており、ガス通路11aに流通される窒素ガスと接触自在に構成されている。

図2の装置では、ポテンシオスタッド16により拡散層4と硫酸水溶液13間に電圧をかけると、硫酸水溶液13中のプロトンが高分子電解質膜1を透過して電極11に達し、電子の授受を行う。すなわち、プロ
15 トンが触媒層5中の白金表面に接触することにより白金からプロトンに電子が渡される。尚、図2の装置では、電極11中の触媒層5における白金量を 0.5 g/cm^2 としている。

また、逆電圧をかけた場合は、吸着した水素原子から電子が白金に渡されプロトンとして硫酸水溶液中に拡散する。

20 そこで、電圧を -0.5 V から 1 V までスキャンすると、図3示のように、プロトンの吸着側のピーク面積からQ値を求めることができる。ここで、Q値は電極11の面積当たりの電荷量(C/cm^2)を示し、この値が大きいほど、電極と高分子電解質膜との密着性が高いことを示す指標となる。

25 本実施例の固体高分子型燃料電池では、前記Q値は、 0.15 C/cm^2 であった。結果を表1に示す。

次に、本実施例の固体高分子型燃料電池の発電電位と、前記イオン導伝性バインダーのイオン導伝率とを測定した。

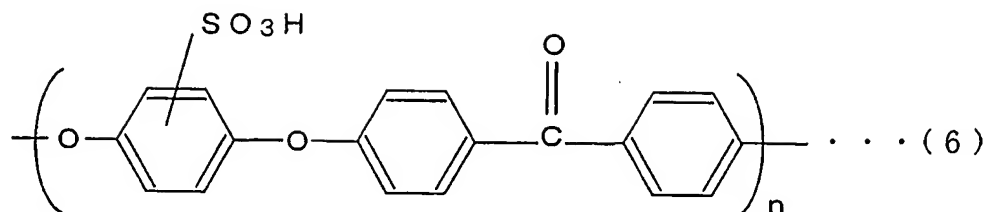
前記発電電位は、酸素極 2 に空気、燃料極 3 に純水素を供給し、酸素極 2、燃料極 3 とも圧力 100 kPa、利用率 50%、相対湿度 50%、
5 温度 85℃の発電条件で、電流密度 0.2 A/cm² のときのセル電位を測定した。本実施例の固体高分子型燃料電池では、前記発電電位は、0.81 Vであった。結果を表 1 に示す。

また、前記イオン導伝率は、前記イオン導伝性バインダーを膜状にし、交流二端子法で測定した印加電圧 1 V、周波数 10 kHz 時の抵抗値と
10 膜厚とから、面方向のイオン導伝率を求めた。前記抵抗値の測定は、25℃、相対湿度 90%の雰囲気下で行った。また、前記膜厚の測定は、前記抵抗値測定後、前記イオン導伝性バインダーを膜状にしたサンプルを、25℃、相対湿度 50%の雰囲気下に 12 時間以上放置した後に行った。本実施例の固体高分子型燃料電池では、前記イオン導伝率は、0.
15 12 S/cmであった。結果を表 1 に示す。

また、高分子電解質膜の 110℃における動的粘弾性係数に対するイオン導伝性バインダーの 110℃における動的粘弾性係数の比と、発電電位との関係を図 4 に示す。

〔実施例 2〕

20 本実施例では、式 (6) で示されるスルホン化ポリエーテルエーテルケトン重合体 (イオン交換容量 1.5 meq/g) をイオン導伝性バインダーに用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、図 1 示の固体高分子型燃料電池を形成した。



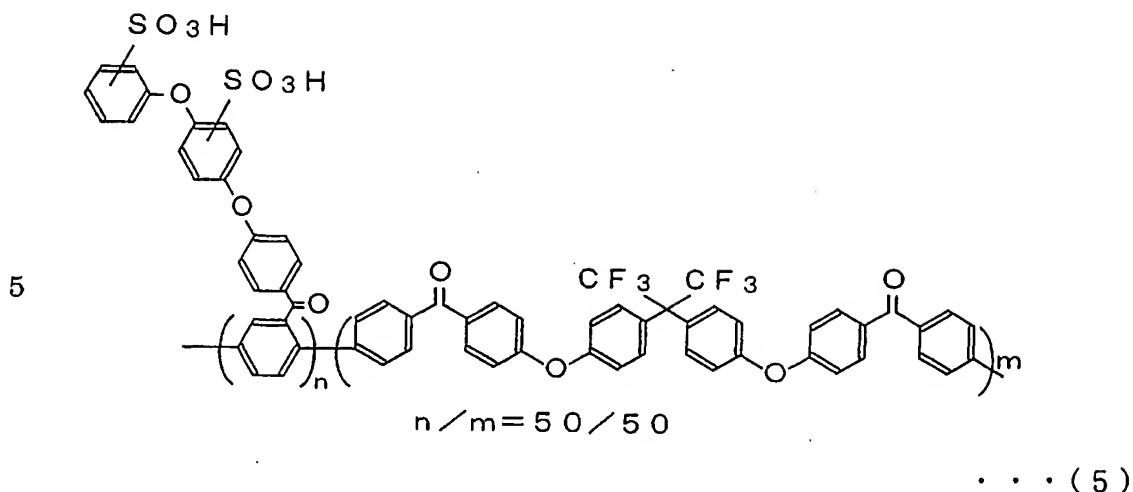
- 5 次に、実施例 1 と全く同一にしてイオン導伝性バインダーの 110℃ における動的粘弾性係数、固体高分子型燃料電池の Q 値、発電電位、イオン伝導率を測定した。

本実施例のイオン導伝性バインダーの 110℃ における動的粘弾性係数は $1.5 \times 10^9 \text{ Pa}$ であった。また、本実施例の固体高分子型燃料電池の Q 値は 0.135 C/cm^2 、発電電位は 0.73 V、イオン伝導率は 0.14 であった。結果を表 1 に示す。

また、高分子電解質膜の 110℃ における動的粘弾性係数に対するイオン導伝性バインダーの 110℃ における動的粘弾性係数の比と、発電電位との関係を図 4 に示す。

15 [実施例 3]

本実施例では、式 (5) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体 (イオン交換容量 1.7 meq/g) をイオン導伝性バインダーに用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、図 1 示の固体高分子型燃料電池を形成した。



次に、実施例 1 と全く同一にしてイオン導伝性バインダーの 110℃
 10 における動的粘弾性係数、固体高分子型燃料電池の Q 値、発電電位、イオン伝導率を測定した。

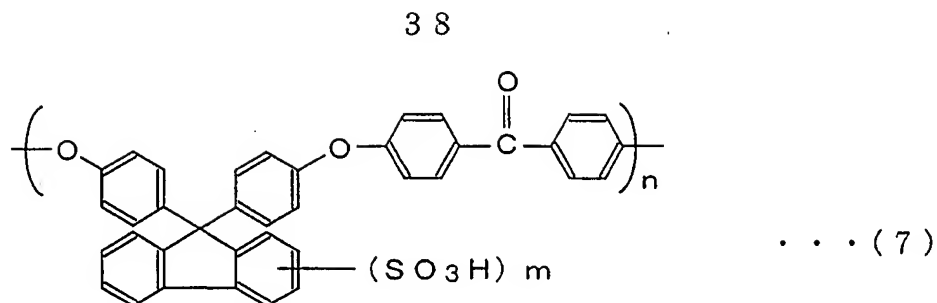
本実施例のイオン導伝性バインダーの 110℃における動的粘弾性係数は 1.5×10^{-10} Pa であった。また、本実施例の固体高分子型燃料電池の Q 値は 0.09 C/cm^2 、発電電位は 0.69 V、イオン伝導率は 0.14 であった。結果を表 1 に示す。

15

また、高分子電解質膜の 110℃における動的粘弾性係数に対するイオン導伝性バインダーの 110℃における動的粘弾性係数の比と、発電電位との関係を図 4 に示す。

〔実施例 4〕

20 本実施例では、式 (7) で示されるスルホン化ポリエーテルエーテルケトン重合体 (イオン交換容量 2.0 meq/g) をイオン導伝性バインダーに用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、図 1 示の固体高分子型燃料電池を形成した。



- 5 次に、実施例 1 と全く同一にしてイオン導伝性バインダーの 110℃における動的粘弾性係数、固体高分子型燃料電池の Q 値、発電電位、イオン伝導率を測定した。

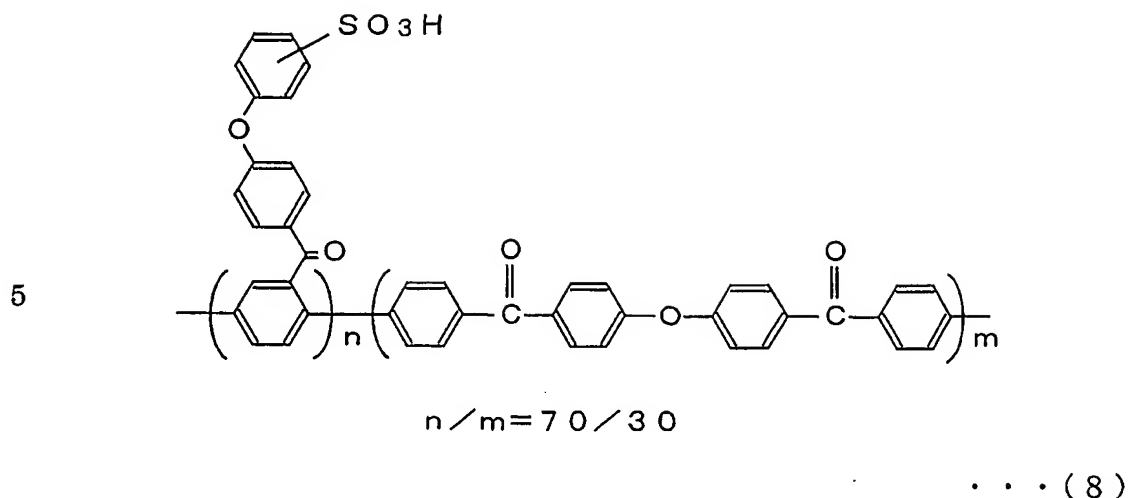
本実施例のイオン導伝性バインダーの 110℃における動的粘弾性係数は $1.8 \times 10^9 \text{ Pa}$ であった。また、本実施例の固体高分子型燃料電池の Q 値は 0.09 C/cm^2 、発電電位は 0.69 V 、イオン伝導率は 0.08 であった。結果を表 1 に示す。

10

また、高分子電解質膜の 110℃における動的粘弾性係数に対するイオン導伝性バインダーの 110℃における動的粘弾性係数の比と、発電電位との関係を図 4 に示す。

15 〔比較例 1〕

本比較例では、式 (8) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体 (イオン交換容量 2.4 meq/g) をイオン導伝性バインダーに用いた以外は、実施例 1 と全く同一にして、図 1 示の固体高分子型燃料電池を形成した。



次に、実施例 1 と全く同一にしてイオン導伝性バインダーの 110℃
 10 における動的粘弾性係数、固体高分子型燃料電池の Q 値、発電電位、イ
 オン伝導率を測定した。

本比較例のイオン導伝性バインダーの 110℃における動的粘弾性係
 数は $6.7 \times 10^{10} \text{ Pa}$ であって、高分子電解質膜 1 よりも大きかつ
 た。また、本比較例の固体高分子型燃料電池の Q 値は 0.05 C/cm
 15 2 、発電電位は 0.61 V 、イオン伝導率は 0.07 であった。結果を
 表 1 に示す。

また、高分子電解質膜の 110℃における動的粘弾性係数に対するイ
 オン導伝性バインダーの 110℃における動的粘弾性係数の比と、発電
 電位との関係を図 4 に示す。

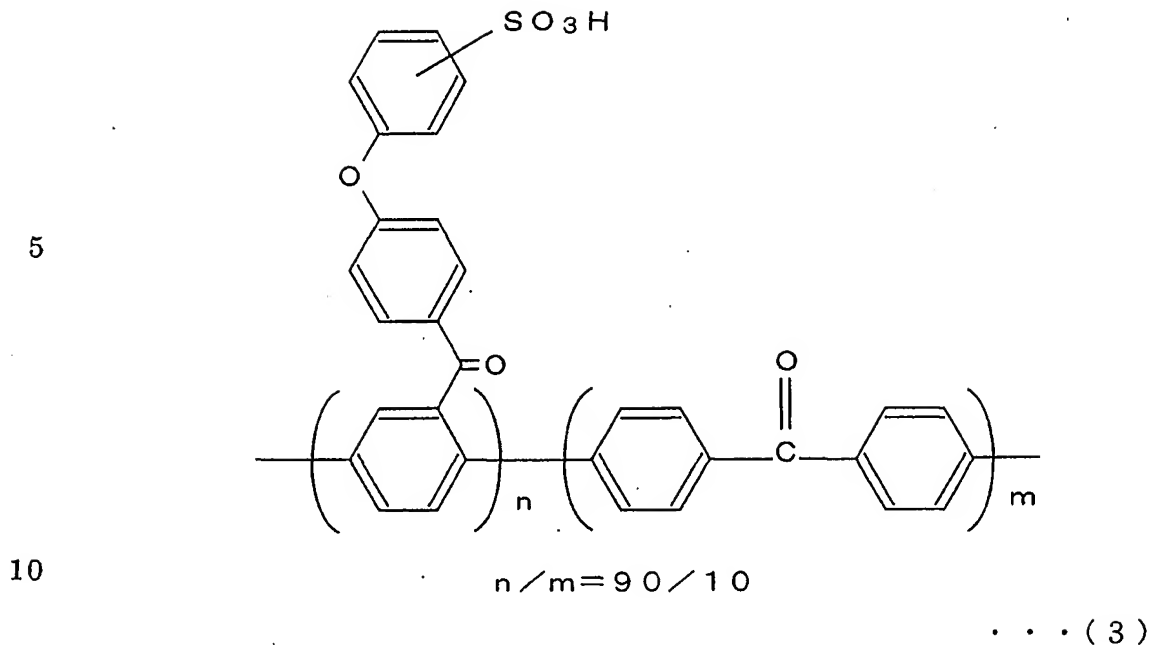
〔表 1〕

	110℃の動的粘弾性係数		Q 値 (C/cm ²)	発電電位 (V)	イオン導伝率 (S/cm)
	電解質膜	バインダー			
実施例 1	4×10^{10}	6.5×10^7	0.15	0.81	0.12
2	4×10^{10}	1.5×10^9	0.135	0.73	0.14
3	4×10^{10}	1.5×10^{10}	0.09	0.69	0.14
4	4×10^{10}	1.8×10^{10}	0.09	0.69	0.08
比較例 1	4×10^{10}	6.7×10^{10}	0.05	0.61	0.07

- 5
- 10 表 1 及び図 4 から、110℃における動的粘弾性係数が高分子電解質膜よりも小さいイオン導伝性バインダーを用いる実施例 1～4 では、110℃における動的粘弾性係数が高分子電解質膜よりも大きいイオン導伝性バインダーを用いる比較例 1 に比較して、Q 値が大であり、従って発電電位も高いことが明らかである。

15 〔実施例 5〕

本実施例では、まず、式 (3) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体を N-メチルピロリドンに溶解し、キャスト法により乾燥膜厚 50 μ m の高分子電解質膜 1 を調製した。



次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）とを、カーボンブラック：PTFE＝2：3の重量比で混合し、エチレングリコールに均一に分散したスラリーを調製した。そして、前記スラ
 15 リーをカーボンペーパーの片面に塗布、乾燥することにより下地層とし、該カーボンペーパーと該下地層とからなる拡散層4を形成した。前記拡散層4は、酸素極2側のものと、燃料極3側のものとを、同一の構成で1つずつ用意した。

次に、比表面積が800 m²/g以上のファーネスブラックに白金を担持させた触媒粒子を、イオン導伝性バインダーと均一に混合して、触
 20 媒ペーストを調製した。前記触媒粒子において、ファーネスブラックと白金との重量比は1：1になっている。前記イオン導伝性バインダーは、前記式（3）で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体のN-メチルピロリドン溶液である。そして、前記触媒ペーストは、前記触媒粒子が
 25 前記イオン導伝性バインダーに、触媒粒子：バインダー＝1：1.25の重量比で均一に混合されている。

次に、前記触媒ペーストを、前記下地層上に 0.5 mg/cm^2 の白金量となるようにスクリーン印刷し、乾燥することにより、触媒層 5 を形成した。前記乾燥は、 60°C で 10 分間乾燥したのち、 120°C で減圧乾燥することにより行った。

- 5 前記式 (3) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体は、イオン交換容量 2.3 meq/g であり、 80°C 、相対湿度 90% の環境下において 27 重量% の水分を含んでいた。また、前記式 (3) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体からなるイオン導伝性バインダーは、前記ファーネスブラックに担持されている白金の表面積の $84 \text{ m}^2/\text{g}$ を被覆していた。
- 10

次に、高分子電解質膜 1 を、酸素極 2、燃料極 3 の触媒層 5 に挟持させた状態で、 160°C 、 4 MPa で 1 分間ホットプレスすることにより、図 1 示の固体高分子型燃料電池を形成した。

- 次に、前記実施例 1 と全く同一にして、本実施例の固体高分子型燃料電池における高分子電解質膜 1 と酸素極 2、燃料極 3 との密着性の指標としての Q 値とを測定した。本実施例の固体高分子型燃料電池では、前記 Q 値は 0.155 C/cm^2 であった。
- 15

- 次に、本実施例の固体高分子型燃料電池の発電性能として、 80°C 、相対湿度 90% の環境下における電流密度 (A/cm^2) に対する電圧 (V) の変化を測定した。結果を図 5 に示す。
- 20

〔比較例 2〕

- 本比較例では、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デュポン社製ナフィオン（商品名））製の高分子電解質膜 1 を用いると共に、前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物をイオン導伝性バインダーとして、触媒ペーストを調製した以外は、実施例 1 と全く同一にして図 1 示の固体高分子型燃料電池を形成した。前記触媒ペースト
- 25

トは、前記イオン導伝性バインダーのイソプロパノール・*n*-プロパノール溶液に前記触媒粒子を均一に混合したものである。

次に、本比較例の固体高分子型燃料電池の発電性能として、80℃、相対湿度90%の環境下における電流密度(A/cm²)に対する電圧(V)の変化を測定した。結果を図5に示す。

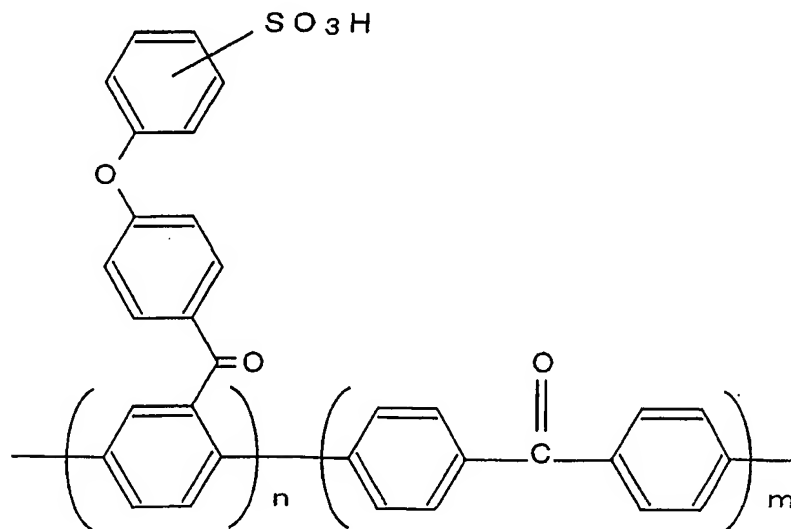
図5から、実施例5の固体高分子型燃料電池によれば、高分子電解質膜1及びイオン導伝性バインダーとして前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物を用いる比較例5の固体高分子型燃料電池と同等の発電性能を得ることができることが明らかである。

10 〔実施例6〕

本実施例では、まず、式(3)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体を*N*-メチルピロリドンに溶解し、キャスト法により乾燥膜厚50μmの高分子電解質膜1を調製した。前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、2.3meq/gのイオン交換容量を備えている。

15

20



$$n/m = 90/10$$

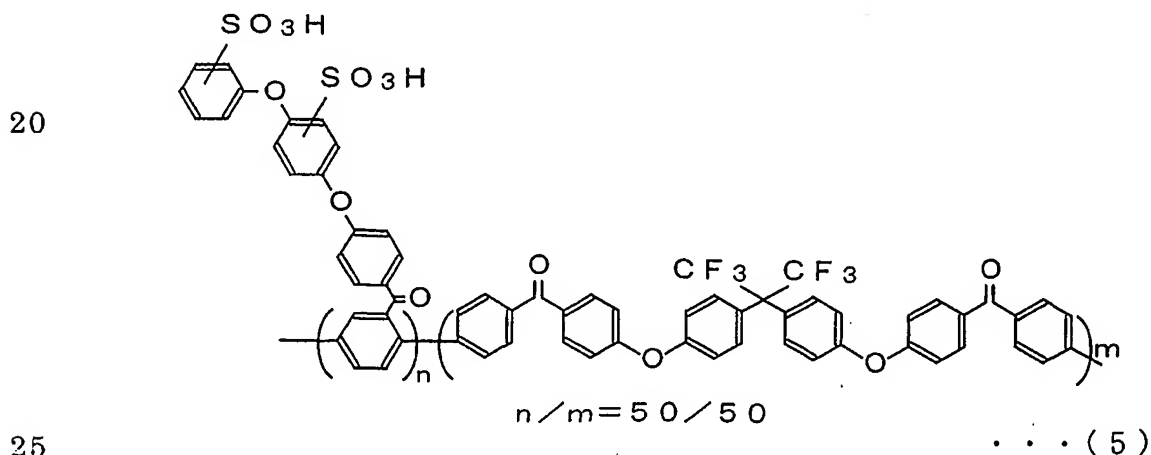
... (3)

25

次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン(PTFE)

とをカーボンブラック：PTFE＝2：3の重量比で混合し、エチレングリコールに均一に分散したスラリーを調製した。前記スラリーをカーボンペーパーの片面に塗布、乾燥することにより下地層とし、該カーボンペーパーと該下地層とからなる拡散層4を形成した。前記拡散層4は、
 5 酸素極2側のものと、燃料極3側のものとを、同一の構成で1つずつ用意した。

次に、比表面積が $800\text{ m}^2/\text{g}$ 、直径 100 nm 以下の細孔により形成される細孔容積が $10\sim20\text{ ml/g}$ の範囲にあるファーネスブラックに白金を担持させた触媒粒子を、イオン導伝性バインダーと均一に
 10 混合して触媒ペーストを調製した。前記触媒粒子において、ファーネスブラックと白金との重量比は1：1になっている。前記イオン導伝性バインダーは、式(5)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体のN-メチルピロリドン溶液である。そして、前記触媒ペーストは、前記触媒粒子がイオン導伝性バインダーに、触媒粒子：バインダー＝1：1、
 15 25の重量比で均一に混合されている。式(5)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体は、 2.0 meq/g のイオン交換容量を備えている。



次に、前記触媒ペーストを、前記下地層上に 0.5 mg/cm^2 の白

金量となるようにしてスクリーン印刷し、乾燥することにより、触媒層 5 を形成した。前記乾燥は、60℃で10分間乾燥したのち、120℃で減圧乾燥することにより行った。

前記式(5)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体からなるイ
5 オン導伝性バインダーは、前記ファーネスブラックに担持されている白金の表面積の50m²/gを被覆していた。

次に、高分子電解質膜1を、酸素極2、燃料極3の触媒層5に挟持させた状態で、160℃、4MPaで1分間ホットプレスすることにより、図1示の固体高分子型燃料電池を形成した。

10 次に、本実施例の固体高分子型燃料電池における触媒層5の前記ファーネスブラックについて、細孔分布を測定した。結果を図6に示す。尚、本実施例の固体高分子型燃料電池では、前記ファーネスブラックの直径100nm以下の細孔により形成される細孔容積は1.2ml/gであった。

15 次に、図2示の装置を用いて、本実施例の固体高分子型燃料電池の触媒層5におけるガス拡散性の指標としての酸素ゲインを測定した。

図2の装置では、ガス通路11aに、第1の実施形態における窒素ガスに代えて酸素ガスまたは空気を流通すると、硫酸水溶液13中のプロトンが高分子電解質膜1を透過して電極11に達し、前記酸素ガスまた
20 は空気と反応して発電が行われる。そこで、ガス通路11aに酸素ガスを流通したときと、空気を流通したときとの発電電位の差を酸素ゲインとする。

空気は、純酸素に対して酸素含有量が約1/5であるので、電極11(触媒層5)のガス拡散性が低いと、空気中の酸素を十分に利用することができず、ガス通路11aに空気を流通したときの発電電位が、酸素
25 ガスを流通したときに比較して格段に低く、前記酸素ゲインが大になる。

これに対して電極 11（触媒層 5）のガス拡散性が良好であると、空気中の酸素を十分に利用できるので、ガス通路 11a に空気を流通したときにも、酸素ガスを流通したときと同等の発電電位が得られ、前記酸素ゲインが小になる。本実施例の固体高分子型燃料電池では、前記酸素ゲインは 27 mV であった。

また、前記酸素ゲイン測定と同時に、空気を流通した場合の発電性能として、電流密度 (A/cm^2) に対する電圧 (V) の変化を測定した。結果を図 7 に示す。

次に、本実施例の固体高分子型燃料電池の発電性能として、80℃、
10 相対湿度 90% の環境下における電流密度 (A/cm^2) に対する電圧 (V) の変化を測定した。結果を図 8 に示す。

〔比較例 3〕

本比較例では、前記式 (3) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体を用いて、高分子電解質膜 1 と、イオン導伝性バインダーとを形成
15 した以外は、実施例 6 と全く同一にして図 1 示の固体高分子型燃料電池を形成した。

次に、本比較例の固体高分子型燃料電池における触媒層 5 の前記ファーンエスブラックについて、細孔分布を測定した。結果を図 6 に示す。尚、本実施例の固体高分子型燃料電池では、前記ファーンエスブラックの直径
20 100 nm 以下の細孔により形成される細孔容積は $0.01 ml/g$ であった。

次に、実施例 6 と同一にして、本比較例の固体高分子型燃料電池の触媒層 5 におけるガス拡散性の指標としての酸素ゲインを測定した。本比較例の固体高分子型燃料電池では、前記酸素ゲインは 260 mV であっ
25 た。

また、前記酸素ゲイン測定と同時に、空気を流通した場合の発電性能

として、電流密度 (A/cm^2) に対する電圧 (V) の変化を測定した。
結果を図 7 に示す。

次に、本比較例の固体高分子型燃料電池の発電性能として、80℃、
相対湿度 90% の環境下における電流密度 (A/cm^2) に対する電圧
5 (V) の変化を測定した。結果を図 8 に示す。

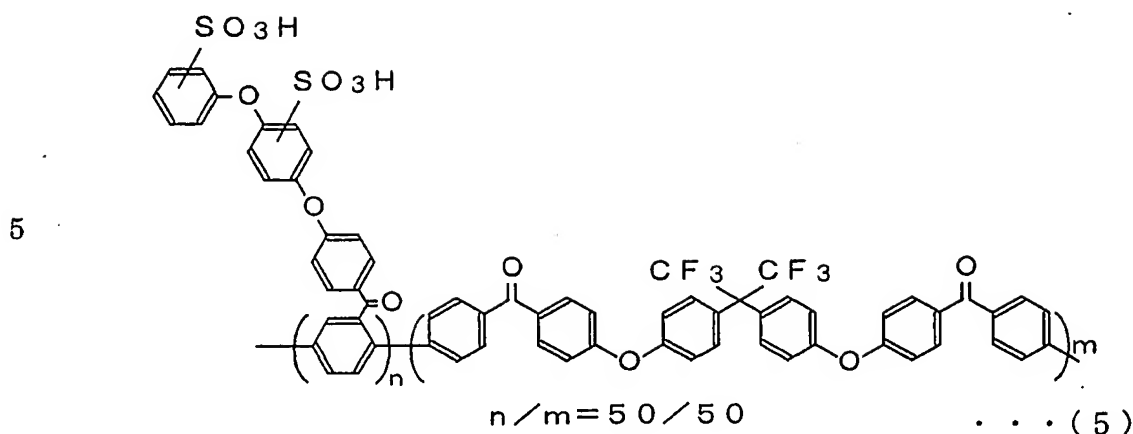
図 6 と、前記細孔容積の測定結果から、実施例 6 の固体高分子型燃料
電池は、比較例 3 の固体高分子型燃料電池に対し、ファーンズブラック
の細孔の閉塞率が格段に低いことが明らかである。

また、前記酸素ゲインの測定結果から、実施例 6 の固体高分子型燃料
10 電池は、比較例 3 の固体高分子型燃料電池に対し、格段に優れたガス拡
散性を備えていることが明らかである。

そして、この結果、図 7、図 8 に示すように、実施例 6 の固体高分子
型燃料電池は、比較例 3 の固体高分子型燃料電池に対し、格段に優れた
発電性能を備えていることが明らかである。

15 [実施例 7]

本実施例では、まず、式 (5) で示されるスルホン化ポリアリーレン
重合体を N-メチルピロリドンに溶解し、キャスト法により乾燥膜厚 5
0 μm 、イオン交換容量 2.0 meq/g の高分子電解質膜 1 を調製し
た。



次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（P T F E）
 10 とをカーボンブラック：P T F E = 2：3の重量比で混合し、エチレン
 グリコールに均一に分散したスラリーを調製した。前記スラリーをカー
 ボンペーパーの片面に塗布、乾燥することにより下地層とし、該カーボ
 ンペーパーと該下地層とからなる拡散層4を形成した。前記拡散層4は、
 酸素極2側のものと、燃料極3側のものとを、同一の構成で1つずつ用
 15 意した。

次に、比表面積800 m²/g以上のファーネスブラックに白金を担
 持させた触媒粒子を、イオン導伝性バインダーと均一に混合して触媒ペ
 ーストを調製した。前記触媒粒子において、ファーネスブラックと白金
 との重量比は1：1になっている。

20 本実施例では、前記イオン導伝性バインダーとして、パーフルオロア
 ルキレンスルホン酸高分子化合物（デュポン社製ナフィオン（商品
 名））をイソプロパノール・n-プロパノールに溶解してなるものを用
 いて酸素極用触媒ペーストを調製した。前記酸素極用触媒ペーストは、
 前記触媒粒子がイオン導伝性バインダーに、触媒粒子：バインダー＝
 25 1：1.25の重量比で均一に混合されている。次に、前記触媒ペー
 ストを、前記拡散層4の下地層上に0.5 mg/cm²の白金量となるよ

うにスクリーン印刷して、乾燥することにより、拡散層 4 上に触媒層 5 を備える酸素極 2 を形成した。前記乾燥は、60℃で10分間乾燥した後、120℃で減圧乾燥することにより行った。

前記酸素極用触媒ペーストのイオン導伝性バインダーとして用いた前
5 記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、温度80°、相
対湿度30%での含水率が5.5%、相対湿度90%での含水率が7.
5%であり、保水性が低い。また、前記パーフルオロアルキレンスル
ホン酸高分子化合物は、温度80°、相対湿度30%でのイオン導伝率0.
04 S/cm、相対湿度90%でのイオン導伝率0.12 S/cmであ
10 る。

次に、前記式(3)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体をN
-メチルピロリドンに溶解してなるイオン導伝性バインダーを用いて燃
料極用触媒ペーストを調製した以外は、酸素極2の場合と全く同一にし
て、拡散層4上に触媒層5を備える燃料極3を形成した。

15 前記燃料極用触媒ペーストのイオン導伝性バインダーとして用いた前
記スルホン化ポリアリーレン重合体は、温度80°、相対湿度30%で
の含水率が19%、相対湿度90%での含水率が28%であり、保水性
が高い。また、前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、相対湿度3
0%でのイオン導伝率0.02 S/cmに対し、相対湿度90%でのイ
20 オン導伝率は0.22 S/cmであり、相対湿度が高いほど、イオン導
伝率が大きくなる。

次に、高分子電解質膜1を、酸素極2、燃料極3の触媒層5に挟持さ
せた状態でホットプレスすることにより、図1示の固体高分子型燃料電
池を形成した。前記ホットプレスは、160℃、4 MPaで1分間ホッ
25 トプレスすることにより行った。

次に、本実施例の固体高分子型燃料電池の発電性能として、温度8

0 °、相対湿度 90 % で、電流密度に対する電圧を測定した。結果を図 9 に示す。

〔比較例 4〕

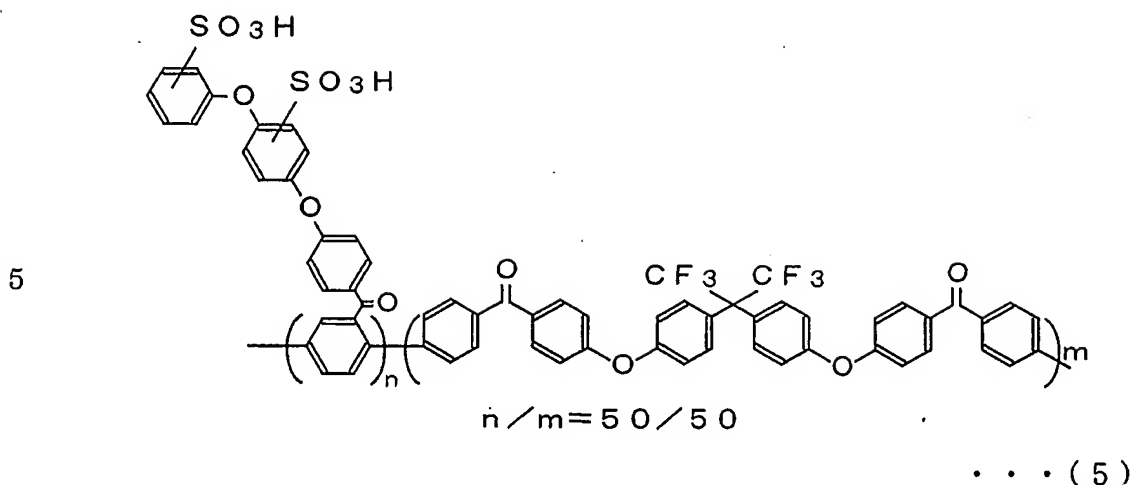
本比較例では、酸素極用触媒ペーストと燃料極用触媒ペーストとの両
5 方を、前記式 (5) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体を N-
メチルピロリドンに溶解してなるイオン導伝性バインダーを用いて調製
した。そして、前記触媒ペーストを用いて両極の触媒層 5 を形成した以
外は、実施例 7 と全く同一にして、図 1 示の固体高分子型燃料電池を形
成した。

10 次に、本比較例の固体高分子型燃料電池の発電性能として、前記実施
例 7 と同一条件で、電流密度に対する電圧を測定した。結果を図 9 に示
す。

図 9 から、酸素極 2 の触媒層 5 を形成するイオン導伝性バインダーを
パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物とし、燃料極 3 の触媒
15 層 5 を形成するイオン導伝性バインダーをスルホン化ポリアリーレン重
合体とした実施例 7 の固体高分子型燃料電池によれば、酸素極 2、燃料
極 3 の両方の触媒層 5 を形成するイオン導伝性バインダーを共にスルホ
ン化ポリアリーレン重合体とした比較例 4 の固体高分子型燃料電池に比
較して、電流密度が 0.5 A/cm^2 以上の高電流密度域で発電性能が
20 優れていることが明らかである。

〔実施例 8〕

本実施例では、まず、式 (5) で示されるスルホン化ポリアリーレン
重合体を N-メチルピロリドンに溶解し、キャスト法により乾燥膜厚 5
0 μm 、イオン交換容量 2.0 meq/g の高分子電解質膜 1 を調製し
25 た。



次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン (P T F E)
 10 とをカーボンブラック : P T F E = 2 : 3 の重量比で混合し、エチレン
 グリコールに均一に分散したスラリーを調製した。前記スラリーをカー
 ボンペーパーの片面に塗布、乾燥することにより下地層とし、該カーボ
 ンペーパーと該下地層とからなる拡散層 4 を形成した。前記拡散層 4 は、
 酸素極 2 側のものと、燃料極 3 側のものとを、同一の構成で 1 つずつ用
 15 意した。

次に、比表面積 $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のファーネスブラックに白金を担
 持させた触媒粒子を、イオン導伝性バインダーと均一に混合して触媒ペ
 ーストを調製した。前記触媒粒子において、ファーネスブラックと白金
 との重量比は 1 : 1 になっている。

20 本実施例では、前記イオン導伝性バインダーとして、前記式 (5) で
 示されるスルホン化ポリアリーレン重合体を N-メチルピロリドンに溶
 解してなるものを用いて酸素極用触媒ペーストを調製した。前記酸素極
 用触媒ペーストは、前記触媒粒子がイオン導伝性バインダーに触媒粒
 子 : バインダー = 1 : 1.25 の重量比で均一に混合されている。次に、
 25 前記触媒ペーストを、前記拡散層 4 の下地層上に $0.5 \text{ mg}/\text{cm}^2$ の
 白金量となるようにスクリーン印刷して、乾燥することにより触媒層 5

とし、拡散層4上に触媒層5を備える酸素極2を形成した。前記乾燥は、60℃で10分間乾燥した後、120℃で減圧乾燥することにより行った。

前記酸素極用触媒ペーストのイオン導伝性バインダーとして用いた前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、相対湿度30%での含水率が19%、相対湿度90%での含水率が28%であった。また、前記スルホン化ポリアリーレン重合体は、相対湿度30%でのイオン導伝率0.02 S/cmに対し、相対湿度90%でのイオン導伝率は0.22 S/cmであり、イオン導伝性について湿度依存性が高い。

次に、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デュボン社製ナフィオン（商品名））をイソプロパノール・n-プロパノールに溶解してなるイオン導伝性バインダーを用いて燃料極用触媒ペーストを調製した以外は、酸素極2の場合と全く同一にして、拡散層4上に触媒層5を備える燃料極3を形成した。

前記燃料極用触媒ペーストのイオン導伝性バインダーとして用いた前記パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物は、相対湿度30%での含水率が5.5%、相対湿度90%での含水率が7.5%であり、相対湿度30%でのイオン導伝率0.04 S/cmに対し、相対湿度90%でのイオン導伝率は0.12 S/cmであって、前記スルホン化ポリアリーレン重合体に比較して前記イオン伝導性の湿度依存性が低い。

次に、高分子電解質膜1を、酸素極2、燃料極3の触媒層5に挟持させた状態でホットプレスすることにより、図1示の固体高分子型燃料電池を形成した。前記ホットプレスは、160℃、4 MPaで1分間行った。

次に、本実施例の固体高分子型燃料電池の発電性能として、相対湿度35%/65%の場合と、相対湿度50%/80%の場合とについて、

電流密度に対する電圧を測定した。結果を図10に示す。

〔比較例5〕

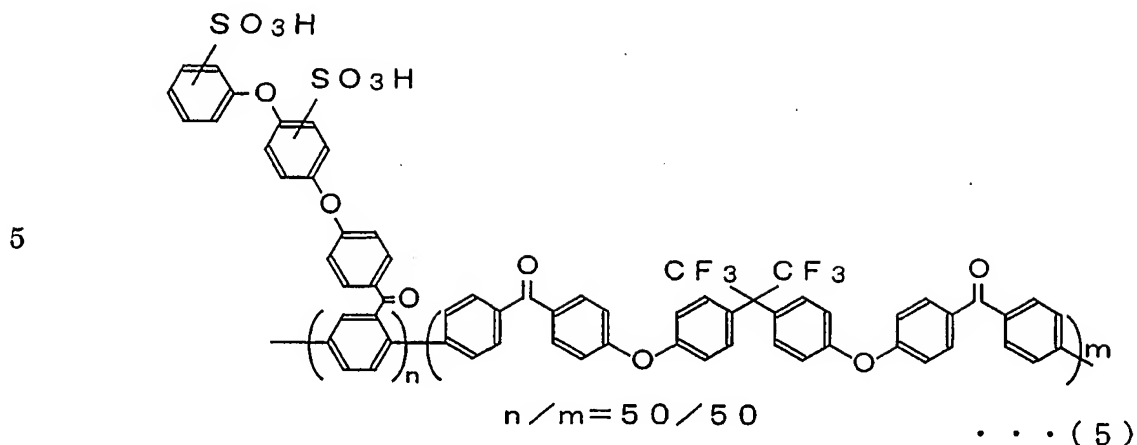
本比較例では、酸素極用触媒ペーストと燃料極用触媒ペーストとの両方を、前記式(5)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体をN-メチルピロリドンに溶解してなるイオン導伝性バインダーを用いて調製した。そして、前記触媒ペーストを用いて両極の触媒層5を形成した以外は実施例8と全く同一にして、図1示の固体高分子型燃料電池を形成した。

次に、本比較例の固体高分子型燃料電池の発電性能として、相対湿度35%／65%の場合と、相対湿度50%／80%の場合とについて、電流密度に対する電圧を測定した。結果を図11に示す。

図10から、酸素極2の触媒層5のイオン導伝性バインダーをスルホン化ポリアリーレン重合体とし、燃料極3の触媒層5のイオン導伝性バインダーをパーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物とした実施例5の固体高分子型燃料電池では、相対湿度35%／65%の場合にも相対湿度50%／80%の場合と同等の発電性能が得られることが明らかである。これに対して、図11から、酸素極2の触媒層5と、燃料極3の触媒層5との両方のイオン導伝性バインダーをスルホン化ポリアリーレン重合体とした比較例8の固体高分子型燃料電池では、相対湿度35%／65%の場合には相対湿度50%／80%の場合に比較して発電性能の低下が大きいことが明らかである。

〔実施例9〕

本実施例では、まず、式(5)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体(イオン交換容量2.0 meq/g)をN-メチルピロリドンに溶解し、キャスト法により乾燥膜厚50 μmの高分子電解質膜1を調製した。



次に、カーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（PTFE）
 10 とをカーボンブラック：PTFE＝2：3の重量比で混合し、エチレン
 グリコールに均一に分散したスラリーを調製した。前記スラリーをカー
 ボンペーパーの片面に塗布、乾燥することにより下地層とし、該カーボ
 ンペーパーと該下地層とからなる拡散層4を形成した。前記拡散層4は、
 酸素極2側のものと、燃料極3側のものとを、同一の構成で1つずつ用
 15 意した。

次に、ファーネスブラックを、前記式（5）で示されるスルホン化ポ
 リアリーレン重合体のN-メチルピロリドン溶液に、ファーネスブラック
 ：スルホン化ポリアリーレン重合体＝1：1の重量比で均一に混合し
 てペーストを調製した。次に、前記ペーストを下地層上にスクリーン印
 20 刷し、乾燥することにより、拡散層4上に膜厚12μmのイオン導伝性
 材料層を備える酸素極2、燃料極3を形成した。前記乾燥は、60℃で
 10分間乾燥した後、120℃で減圧乾燥することにより行った。

次に、0.05ミリモル／lのPt〔NH₃〕₄²⁺を含む溶液2000
 mlに、25%アンモニア水250mlを加えてイオン交換処理液を調
 25 製し、前記イオン導伝性材料層を備える酸素極2、燃料極3を該イオン
 交換処理液に浸漬した。そして、前記イオン交換処理液を60℃の温度

に加温し、前記温度下に12時間攪拌して、前記スルホン化ポリアリーレン重合体のスルホン酸基の水素イオンをPtイオンでイオン交換した。

次に、前記イオン導伝性材料層を純水で洗浄し、未反応のPt(NH₃)₄²⁺及びアンモニア水を除去した。

- 5 次に、前記イオン導伝性材料層を備える酸素極2、燃料極3を純水に浸漬して、該純水を50℃に加温すると共に、前記温度下に水素化ホウ素ナトリウムと炭酸ナトリウムとを含む還元性水溶液を30分間に亘って滴下した。その後、約1.5時間放置することにより、前記イオン導伝性材料層中のPtイオンを還元し、Pt触媒を生成せしめた。前記還元は、前記還元性水溶液を滴下した溶液から水素の発生が無くなったときを以て終了とした。

- 次に、前記イオン導伝性材料層を純水で洗浄して、前記還元性水溶液由来のナトリウムを除去した後、前記イオン導伝性材料層を備える酸素極2、燃料極3を60℃で4時間乾燥して、触媒層5を備える酸素極2、
15 燃料極3を形成した。前記触媒層5は、0.07mg/cm²のPtを含んでいる。

次に、高分子電解質膜1を、酸素極2、燃料極3の触媒層5に挟持させた状態で160℃、4MPaで1分間ホットプレスすることにより、図1示の固体高分子型燃料電池を形成した。

- 20 次に、本実施例の固体高分子型燃料電池の発電性能として、電流密度に対する電圧の変化を測定した。結果を図12に示す。

- 尚、本実施例では、前記イオン導伝性材料層を拡散層4の下地層上に形成しているが、高分子電解質膜1上に形成し、前記イオン交換、還元処理を行って触媒層5を形成してもよい。この場合は、両面に触媒層5
25 を備える高分子電解質膜1を、酸素極2、燃料極3の下地層に挟持させた状態で前記と同一条件でホットプレスすることにより、図1示の固体

高分子型燃料電池を形成することができる。

- また、前記拡散層 4 に代えて四フッ化エチレン・六フッ化プロピレン樹脂 (F E P) 製プレートを用い、該プレート上に前記イオン導伝性材料層を形成し、前記イオン交換、還元処理を行って触媒層 5 を形成するようにしてもよい。尚、前記プレートは電極印刷用に用いられるものであり、高分子電解質膜 1 を、酸素極 2、燃料極 3 の触媒層 5 に挟持させてホットプレスした後、該プレートを剥離することにより、図 1 示の固体高分子型燃料電池を形成することができる。

〔比較例 6〕

- 10 本比較例では、ファーンেসブラックに白金を、ファーンেসブラック：
Pt = 1 : 1 の重量比で担持させた触媒粒子を、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物（デュポン社製ナフィオン（商品名））のイソプロパノール・n-プロパノール溶液に、触媒粒子：ナフィオン＝
8 : 5 の重量比で均一に混合した触媒ペースト調製した。そして、前記
15 触媒ペーストを 0.5 mg/cm^2 の白金量となるように拡散層 4 の下
地層上にスクリーン印刷し、 60°C で 10 分間乾燥した後、 120°C で
減圧乾燥することにより触媒層 5 を形成した以外は、実施例 9 と同一に
して固体高分子型燃料電池を形成した。

- 次に、本比較例の固体高分子型燃料電池の発電性能として、電流密度
20 に対する電圧の変化を測定した。結果を図 12 に示す。

図 12 から、実施例 9 の固体高分子型燃料電池によれば、比較例 6 の固体高分子型燃料電池よりも少ない白金量で、比較例 6 の固体高分子型燃料電池と同等の発電性能が得られることが明らかである。

25 産業上の利用可能性

本発明は、自動車等に搭載される固体高分子型燃料電池として利用す

ることができる。

請 求 の 範 囲

1. 触媒とイオン導伝性材料とを含む触媒層を備える酸素極と燃料極とからなる1対の電極と、両極の触媒層間に挟持された高分子電解質膜とを備える固体高分子型燃料電池において、

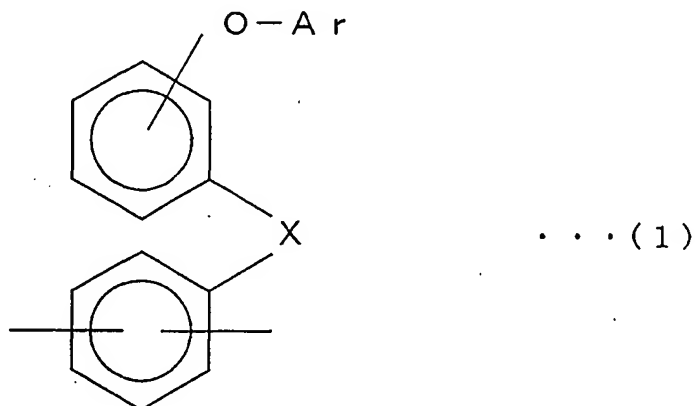
- 5 前記高分子電解質膜または前記電極の少なくとも一方の触媒層に含まれる前記イオン導伝性材料が側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

2. 前記高分子電解質膜は、 110°C における動的粘弾性係数が $1 \times 10^9 \sim 1 \times 10^{11} \text{ Pa}$ の範囲の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなり、
- 10

前記触媒層は、触媒担体と該触媒担体に担持される触媒とからなる触媒粒子が、 110°C における動的粘弾性係数が該高分子電解質膜より小さいイオン導伝性バインダーにより一体化されてなることを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

- 15 3. 前記高分子電解質膜は、式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項2記載の固体高分子型燃料電池。

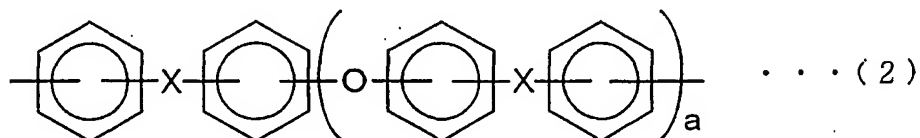
20



25

(式中、 A_r はアリール基を示し、 X は $-CO-$ 、 $-CONH-$ 、 $-(CF_2)_p-$ (p は 1 ~ 10 の整数である)、 $-C(CF_3)-$ 、 $-COO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ からなる群から選択される 1 種の 2 価の電子吸引性基である)

5



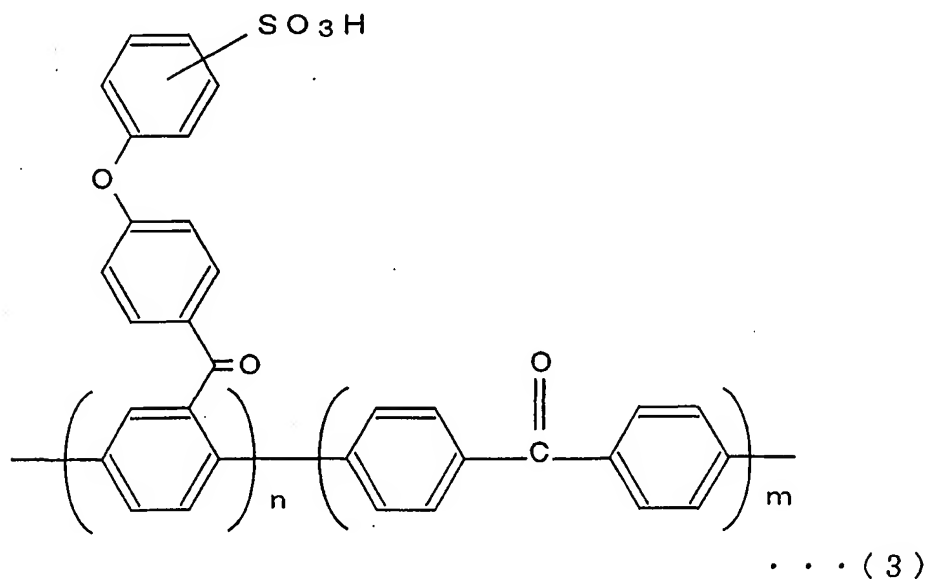
(式中、 X は式 (1) と同義であり、各 X は互いに同一であっても異なってもよく、 a は 0 ~ 3 の整数である)

10

4. 前記高分子電解質膜は、式 (3) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項 3 記載の固体高分子型燃料電池。

15

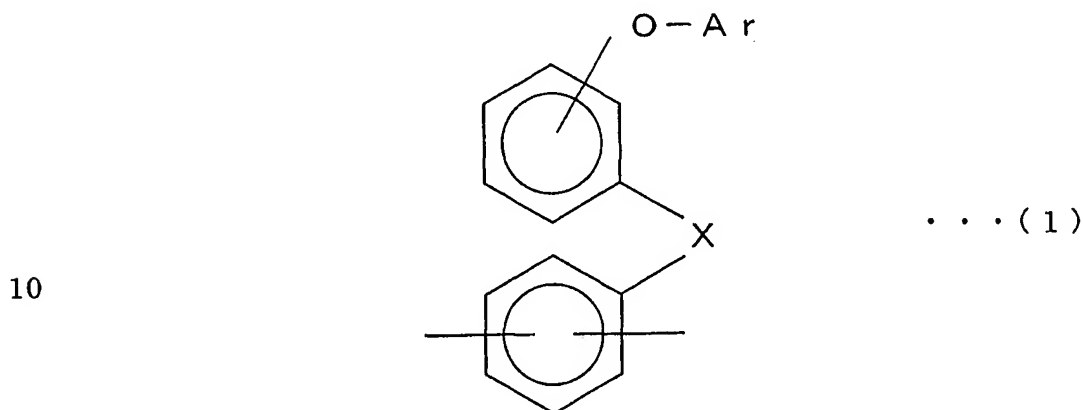
20



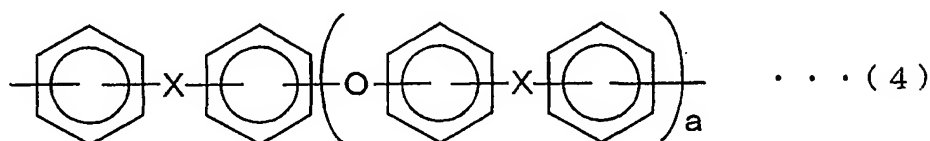
5. 前記イオン導伝性バインダーは、110℃における動的粘弾性係数が前記高分子電解質膜の $1/2 \sim 1/1000$ の範囲にあることを特徴とする請求項 2 乃至請求項 4 のいずれか 1 項記載の固体高分子型燃料電池。

60

6. 前記イオン導伝性バインダーは、式(1)で示される芳香族化合物単位50～70モル%と、式(4)で示される芳香族化合物単位50～30モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項2乃至請求項5のいずれか1項記載の固体高分子型燃料電池。

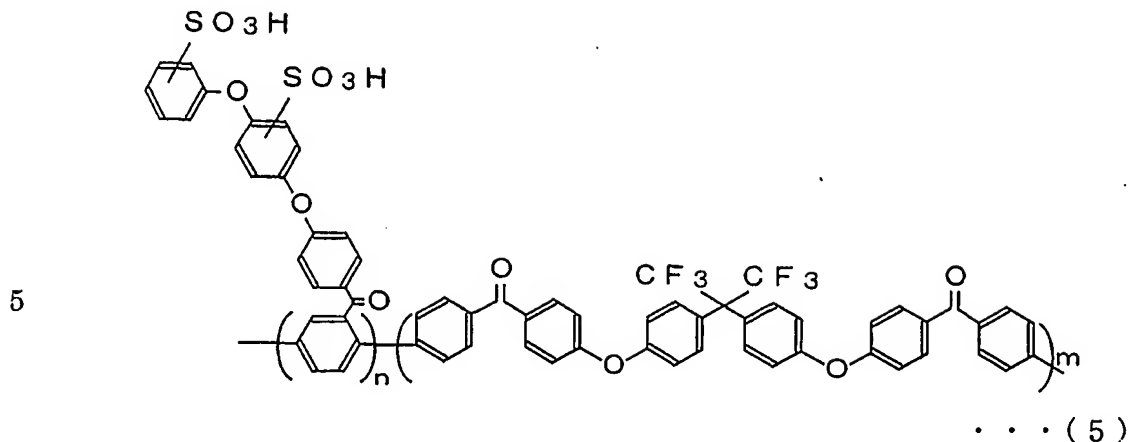


- (式中、Arはアリール基を示し、Xは-CO-、-CONH-、-(CF₂)_p- (pは1～10の整数である)、-C(CF₃)-、-COO-、-SO-、-SO₂-からなる群から選択される1種の2価の電子吸引性基である)
- 15

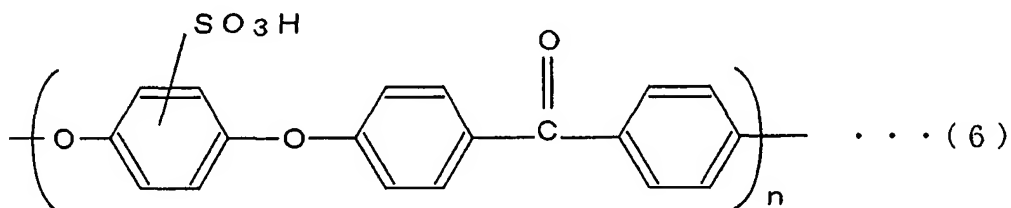


- 20 (式中、Xは式(1)と同義であり、各Xは互いに同一であっても異なってもよく、aは2以上の整数である)

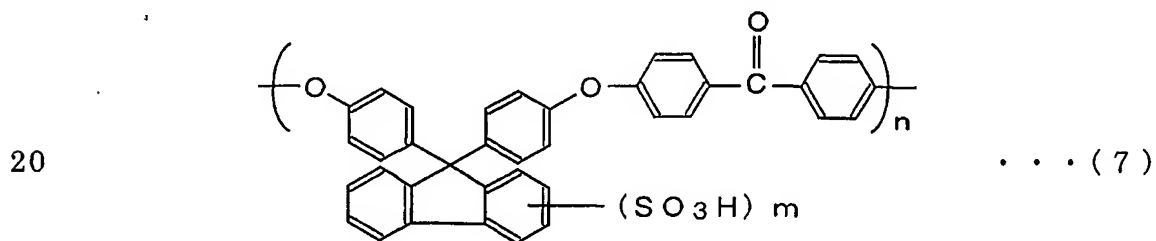
7. 前記イオン導伝性バインダーは、式(5)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項6記載の固体高分子型燃料電池。



8. 前記イオン導伝性バインダーは、式(6)で示されるスルホン化ポリエーテルエーテルケトン重合体からなることを特徴とする請求項2乃至請求項5のいずれか1項記載の固体高分子型燃料電池。



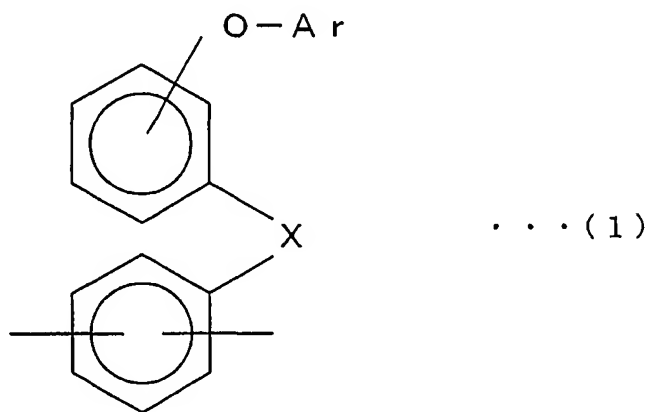
9. 前記イオン導伝性バインダーは、式(7)で示されるスルホン化ポリエーテルエーテルケトン重合体からなることを特徴とする請求項2乃至請求項5のいずれか1項記載の固体高分子型燃料電池。



10. 前記イオン導伝性バインダーは、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物からなることを特徴とする請求項2乃至請求項5のいずれか1項記載の固体高分子型燃料電池。
11. 前記触媒層は、触媒担体と該触媒担体に担持される触媒とからなる触媒粒子がイオン導伝性バインダーにより一体化されてなり、

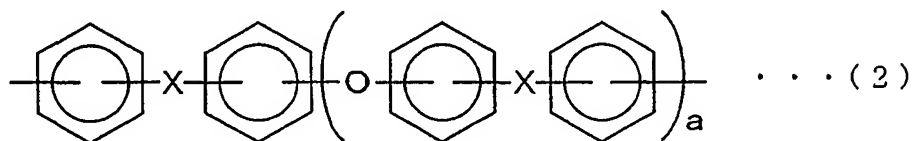
該イオン導伝性バインダーは、式（１）で示される芳香族化合物単位
 30～95モル％と、式（２）で示される芳香族化合物単位70～5モ
 ル％とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリ
 アリーレン重合体からなることを特徴とする請求項1記載の固体高分子
 5 型燃料電池。

10



15

（式中、Arはアリール基を示し、Xは-CO-、-CONH-、-
 (CF₂)_p-（pは1～10の整数である）、-C(CF₃)-、-CO
 15 O-、-SO-、-SO₂-からなる群から選択される1種の2価の電
 子吸引性基である）



20

（式中、Xは式（１）と同義であり、各Xは互いに同一であっても異な
 ってもよく、aは0～3の整数である）

12. 前記イオン導伝性バインダーは、80℃の温度で、相対湿度9
 0％の環境下に、15～40重量％の範囲の水分を含むことを特徴とす
 る請求項11記載の固体高分子型燃料電池。

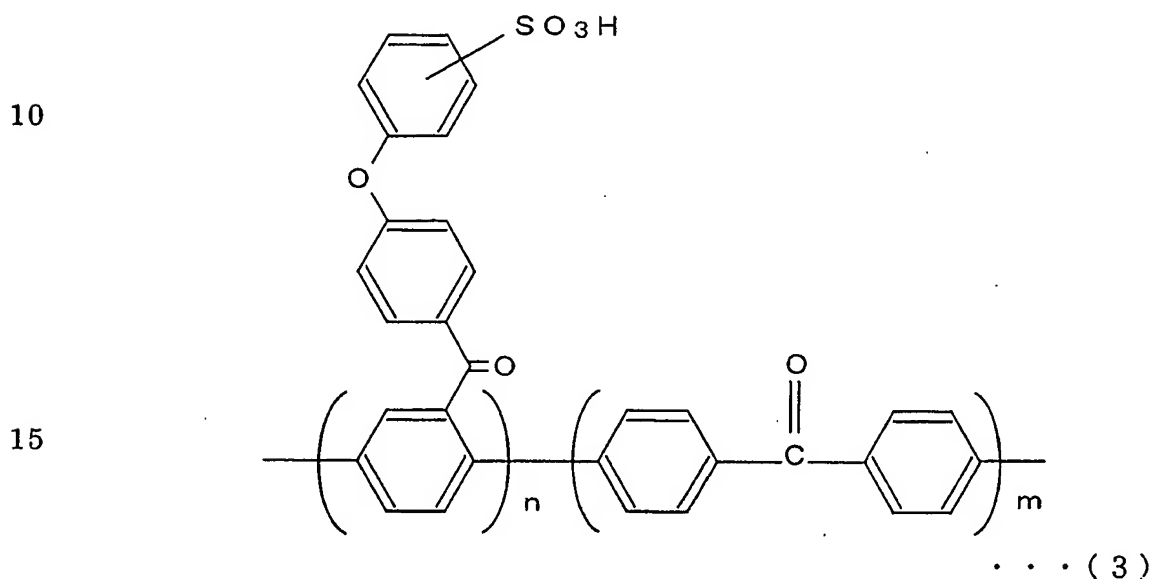
25

13. 前記イオン導伝性バインダーは、1.9～2.4 meq/gの
 範囲のイオン交換容量を備えることを特徴とする請求項11または請求

項 1 2 記載の固体高分子型燃料電池。

1 4 . 前記イオン導伝性バインダーは、前記触媒担体に担持されている触媒の表面積の $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上を被覆することを特徴とする請求項 1 1 乃至請求項 1 3 のいずれか 1 項記載の固体高分子型燃料電池。

5 1 5 . 前記イオン導伝性バインダーは、式 (3) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項 1 1 乃至請求項 1 4 のいずれか 1 項記載の固体高分子型燃料電池。

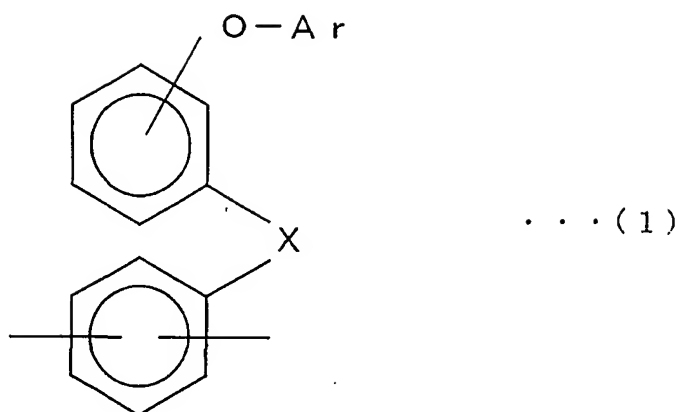


1 6 . 前記高分子電解質膜は、式 (1) で示される芳香族化合物単位 30 ~ 95 モル%と、式 (2) で示される芳香族化合物単位 70 ~ 5 モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項 1 1 乃至請求項 1 5 のいずれか 1 項記載の固体高分子型燃料電池。

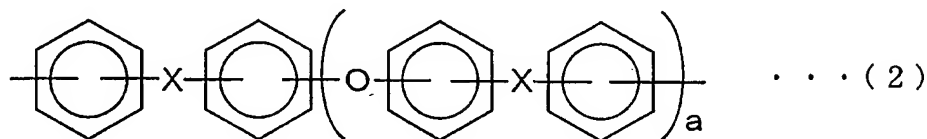
20

64

5



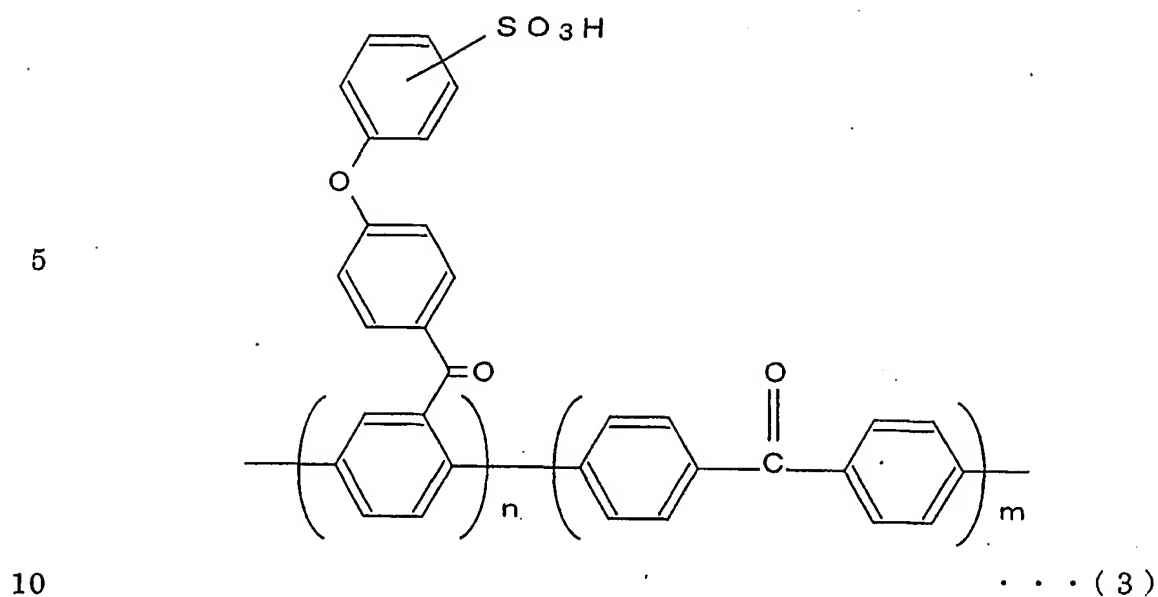
(式中、Ar はアリール基を示し、X は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (p は 1 ~ 10 の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選択される 1 種の 2 価の電子吸引性基である)



(式中、X は式 (1) と同義であり、各 X は互いに同一であっても異なってもよく、a は 0 ~ 3 の整数である)

17. 前記高分子電解質膜は、式 (3) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項 16 項記載の固体高分子型燃料電池。

20



18. 前記触媒担体は、比表面積が $800 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のカーボンブラックであることを特徴とする請求項11乃至請求項17のいずれか1項記載の固体高分子型燃料電池。

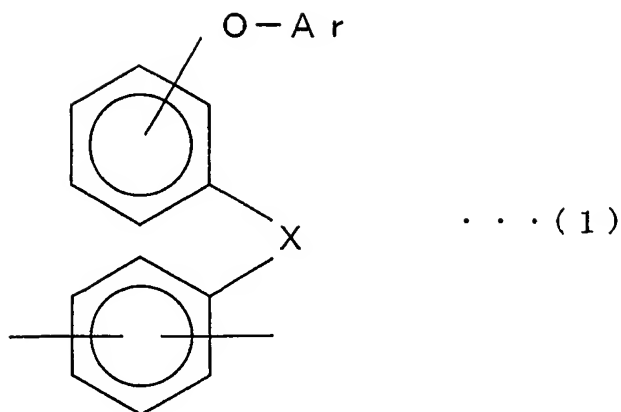
19. 前記触媒層は、触媒担体と該触媒担体に担持される触媒とからなる触媒粒子がイオン導伝性バインダーにより一体化されてなり、

該イオン導伝性バインダーは、式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、式(4)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなり、

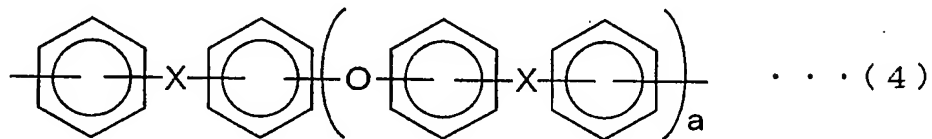
20 前記触媒担体は、直径 100 nm 以下の細孔により形成される細孔容積が $1.0 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ の範囲にある多孔質体からなることを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

66

5



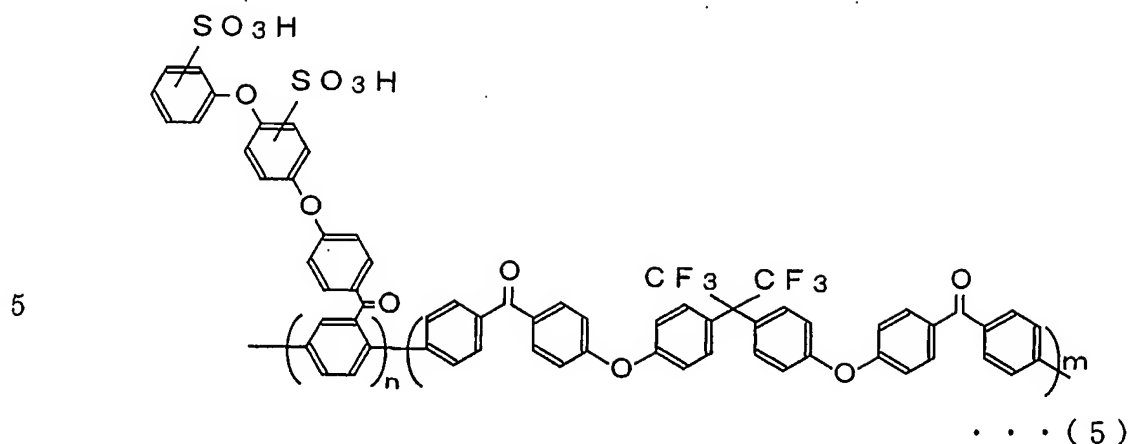
- (式中、Ar はアリール基を示し、X は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (p は 1 ~ 10 の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選択される 1 種の 2 価の電子吸引性基である)



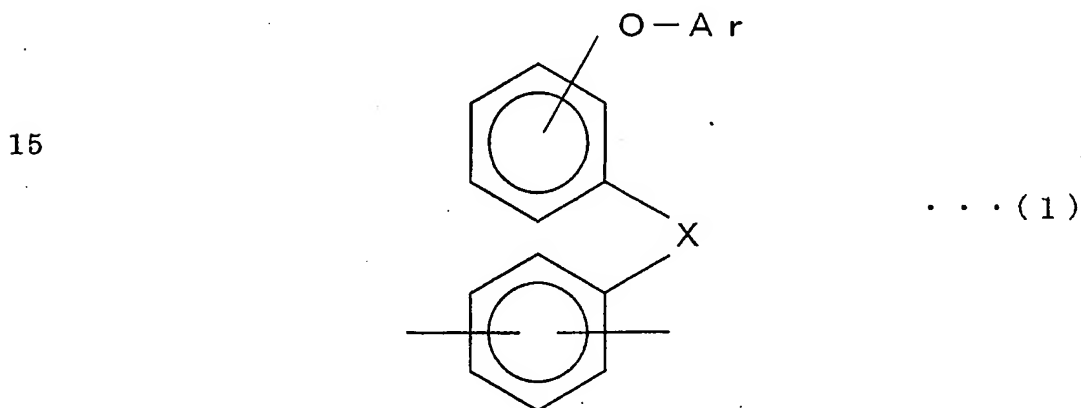
- 15 (式中、X は式 (1) と同義であり、各 X は互いに同一であっても異なってもよく、a は 2 以上の整数である)

20. 前記イオン導伝性バインダーは、1.7 ~ 2.2 meq/g の範囲のイオン交換容量を備えることを特徴とする請求項 19 記載の固体高分子型燃料電池。

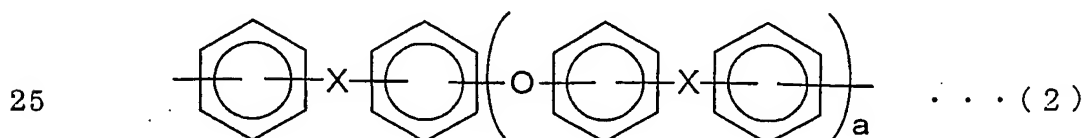
- 20 21. 前記イオン導伝性バインダーは、式 (5) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項 19 または請求項 20 記載の固体高分子型燃料電池。



22. 前記高分子電解質膜は、式(1)で示される芳香族化合物単位
 30~95モル%と、式(2)で示される芳香族化合物単位70~5モ
 10ル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリ
 アリーレン重合体からなることを特徴とする請求項19乃至請求項21
 のいずれか1項記載の固体高分子型燃料電池。

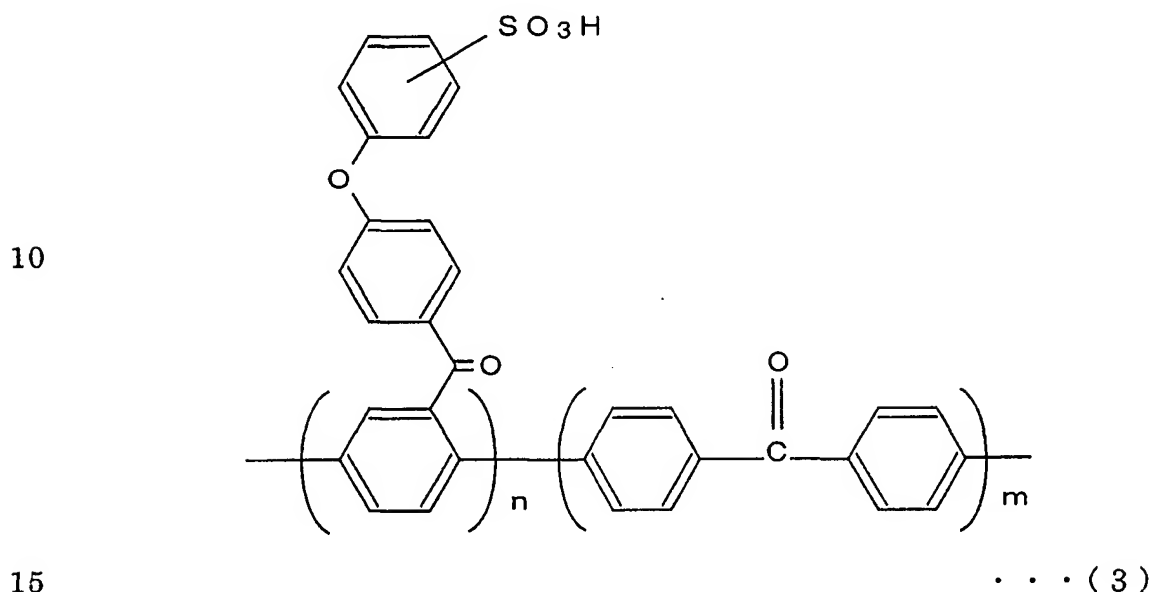


20 (式中、Arはアリール基を示し、Xは-CO-、-CONH-、
 (CF₂)_p- (pは1~10の整数である)、-C(CF₃)-、-CO
 O-、-SO-、-SO₂-からなる群から選択される1種の2価の電
 子吸引性基である)



(式中、Xは式(1)と同義であり、各Xは互いに同一であっても異なってもよく、aは0～3の整数である)

23. 前記高分子電解質膜は、式(3)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項22項記載の固体高分子型燃料電池。



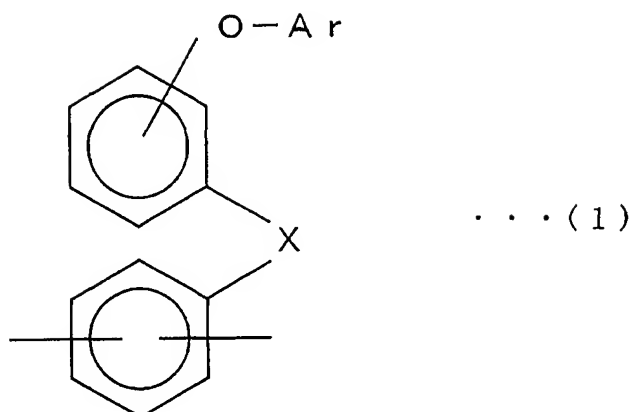
24. 前記触媒層は、触媒担体と該触媒担体に担持される触媒とからなる触媒粒子がイオン導伝性バインダーにより一体化されてなり、

前記酸素極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物からなり、

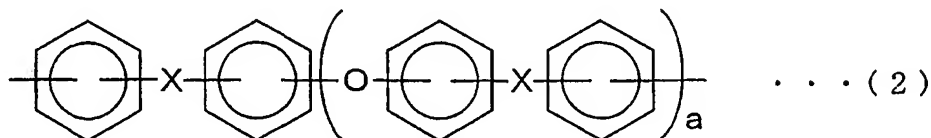
20 前記燃料極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

69

5



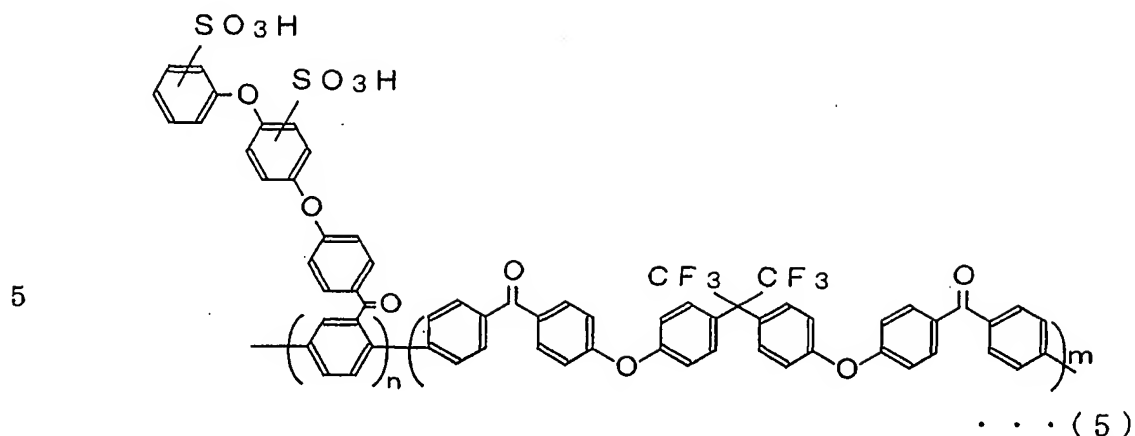
(式中、Ar はアリール基を示し、X は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (p は 1 ~ 10 の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選択される 1 種の 2 価の電子吸引性基である)



15 (式中、X は式 (1) と同義であり、各 X は互いに同一であっても異なってもよく、a は 0 ~ 3 の整数である)

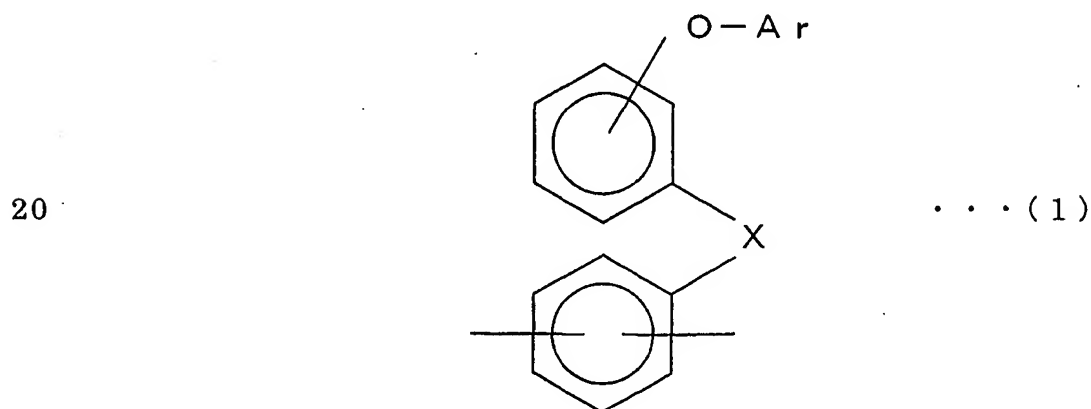
25. 前記燃料極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、1.9 ~ 2.4 meq/g の範囲のイオン交換容量を備えることを特徴とする請求項 24 記載の固体高分子型燃料電池。

20 26. 前記燃料極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、式 (5) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項 24 または請求項 25 記載の固体高分子型燃料電池。



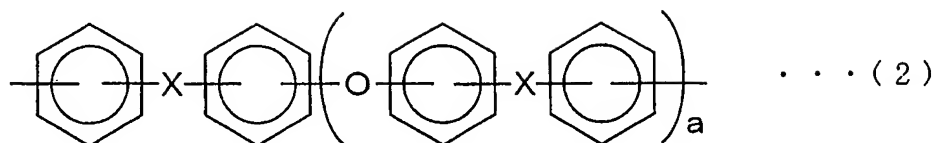
27. 前記酸素極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、0.8～1.0 meq/g の範囲のイオン交換容量を備えることを特徴とする請求項24乃至請求項26のいずれか1項記載の固体高分子型燃料電池。

28. 前記高分子電解質膜は、式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項24乃至請求項27のいずれか1項記載の固体高分子型燃料電池。



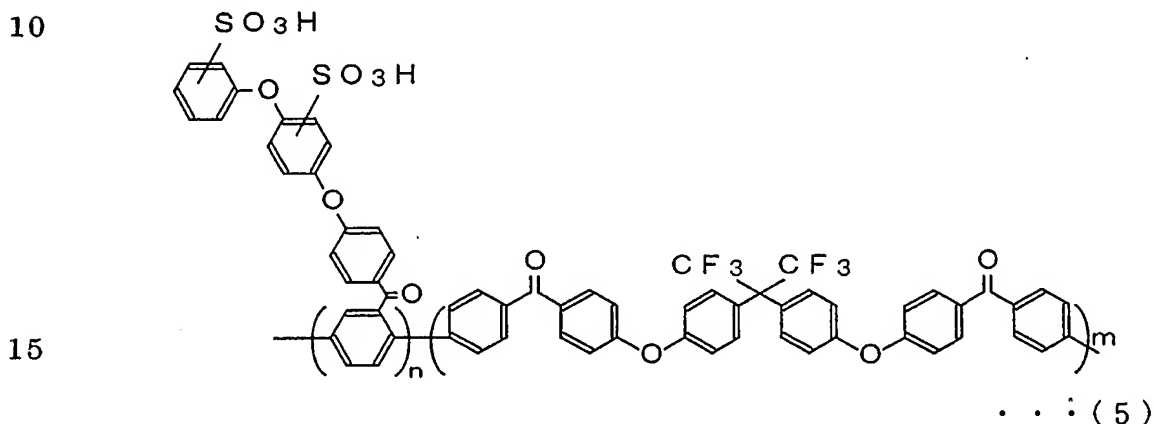
(式中、Ar はアリール基を示し、X は -CO-、-CONH-、- (CF₂)_p- (p は 1～10 の整数である)、-C(CF₃)-、-COO-、-SO-、-SO₂- からなる群から選択される 1 種の 2 価の電

子吸引性基である)



- 5 (式中、Xは式(1)と同義であり、各Xは互いに同一であっても異なってもよく、aは0~3の整数である)

29. 前記高分子電解質膜は、式(5)で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項28記載の固体高分子型燃料電池。



30. 前記触媒層は、触媒担体と該触媒担体に担持される触媒とからなる触媒粒子がイオン導伝性バインダーにより一体化されてなり、

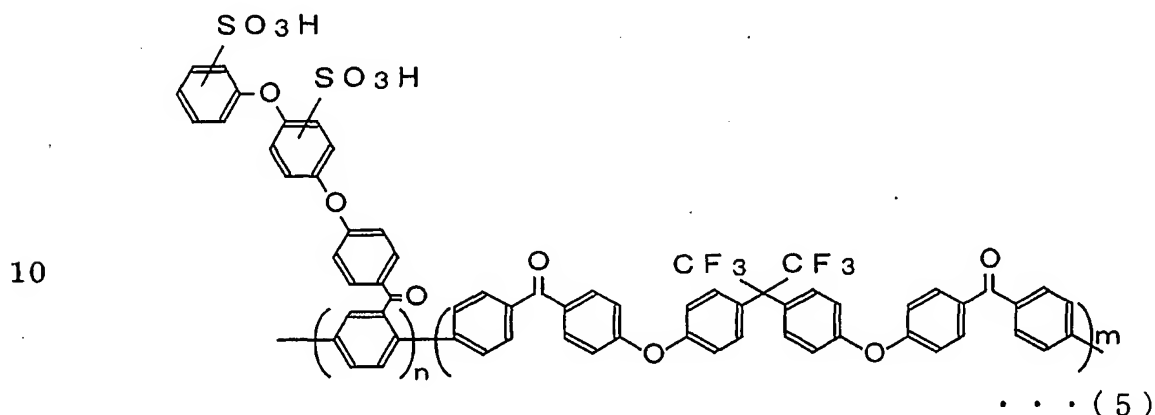
- 前記酸素極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、式(1)で示される芳香族化合物単位30~95モル%と、式(2)で示される芳香族化合物単位70~5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなり、
- 20

- 前記燃料極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、パーフルオロアルキレンスルホン酸高分子化合物からなることを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池。
- 25

31. 前記酸素極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、1.

9 ~ 2. 4 meq / g の範囲のイオン交換容量を備えることを特徴とする請求項 30 記載の固体高分子型燃料電池。

32. 前記酸素極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、式 (5) で示される前記スルホン化ポリアリーレン重合体からなることを
5 特徴とする請求項 30 または請求項 31 記載の固体高分子型燃料電池。

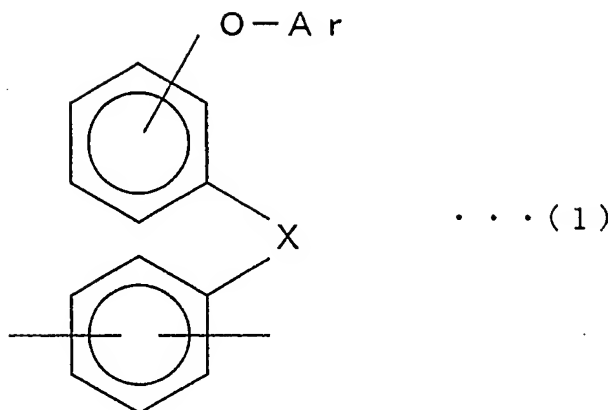


33. 前記燃料極の触媒層を形成するイオン導伝性バインダーは、0.8 ~ 1. 0 meq / g の範囲のイオン交換容量を備えることを特徴とする請求項 30 乃至請求項 32 のいずれか 1 項記載の固体高分子型燃料電池。
15

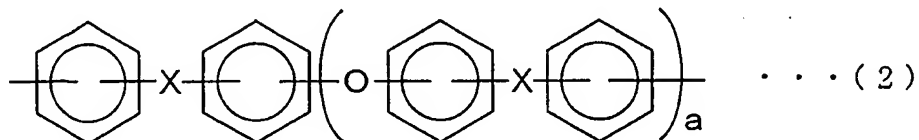
35. 前記高分子電解質膜は、式 (1) で示される芳香族化合物単位 30 ~ 95 モル%と、式 (2) で示される芳香族化合物単位 70 ~ 5 モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項 30 乃至請求項 34
20 のいずれか 1 項記載の固体高分子型燃料電池。

73

5



(式中、Ar はアリール基を示し、X は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (p は 1 ~ 10 の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選択される 1 種の 2 価の電子吸引性基である)

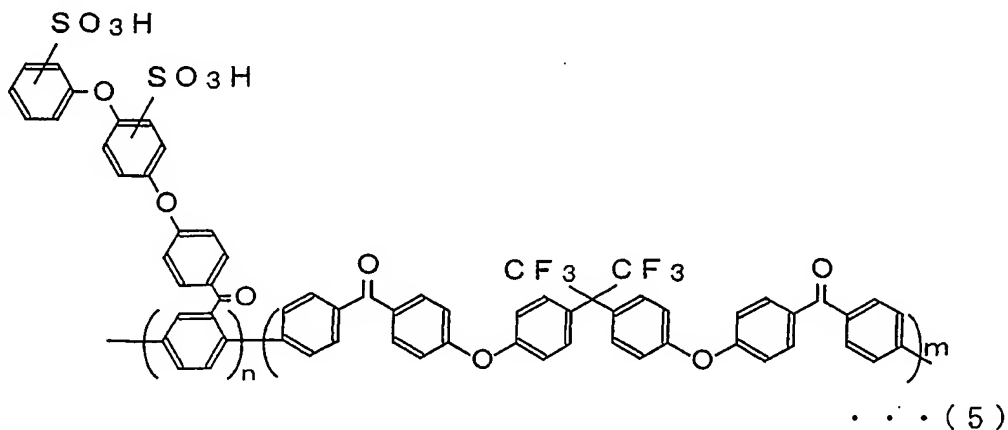


15 (式中、X は式 (1) と同義であり、各 X は互いに同一であっても異なってもよく、a は 0 ~ 3 の整数である)

36. 前記高分子電解質膜は、式 (5) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項 35 記載の固体高分子型燃料電池。

20

25

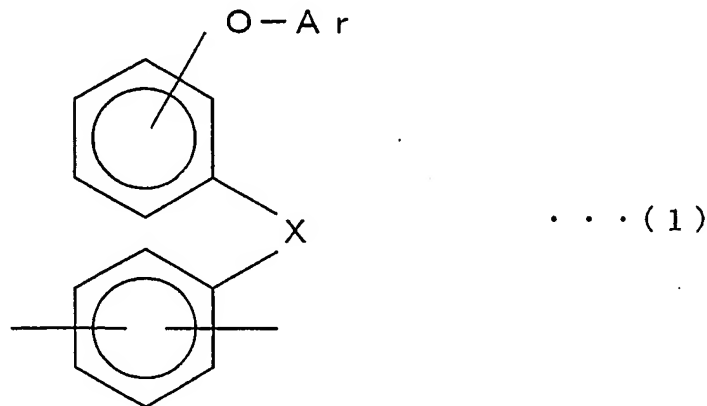


37. 前記触媒層は、側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなるイオン導伝性材料と、該スルホン化ポリアリーレン重合体の該スルホン酸基の水素イオンを触媒イオンとイオン交換した後、該触媒イオンを還元することにより生成せしめられて該イオン導伝性材料に担持されている触媒とからなることを特徴とする請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

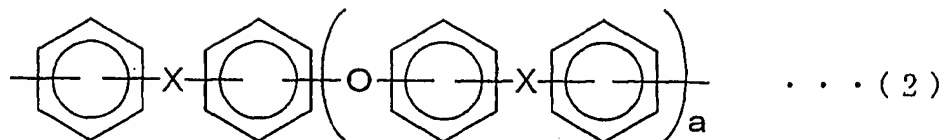
38. 前記イオン交換は、触媒となる貴金属の錯体と、水溶性有機溶剤、非イオン性界面活性剤、非金属性塩基から選択される少なくとも1種の添加剤とを含む溶液中に、前記イオン導伝性材料を浸漬することにより行うことを特徴とする請求項37記載の固体高分子型燃料電池。

39. 前記イオン導伝性材料は、式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項37または請求項38記載の固体高分子型燃料電池。

20

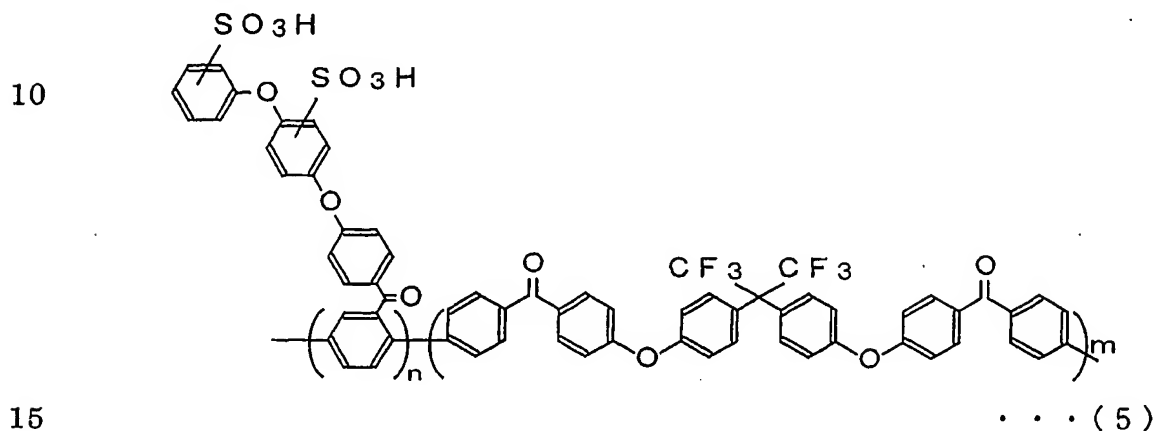


(式中、Arはアリール基を示し、Xは $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (pは1～10の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選択される1種の2価の電子吸引性基である)



(式中、Xは式(1)と同義であり、各Xは互いに同一であっても異な
5 ってもよく、aは0～3の整数である)

４０．前記イオン導伝性材料は、式（５）で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項３９記載の固体高分子型燃料電池。

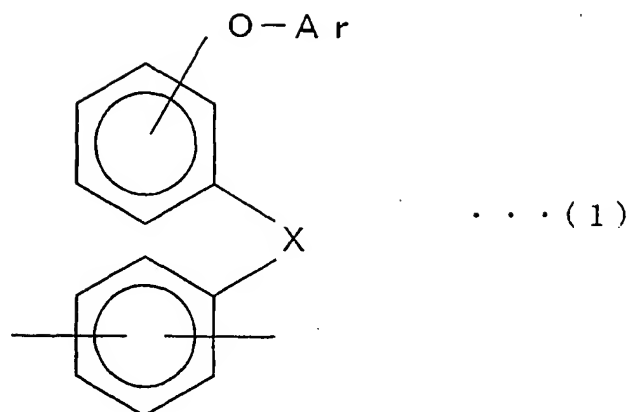


41. 前記高分子電解質膜は、式(1)で示される芳香族化合物単位30～95モル%と、式(2)で示される芳香族化合物単位70～5モル%とからなる共重合体の側鎖にスルホン酸基を有するスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項37乃至請求項40

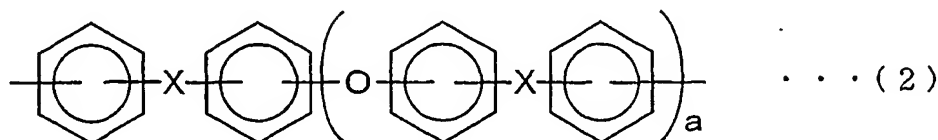
20 のいずれか1項記載の固体高分子型燃料電池。

76

5



(式中、Ar はアリール基を示し、X は $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-(\text{CF}_2)_p-$ (p は 1 ~ 10 の整数である)、 $-\text{C}(\text{CF}_3)-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ からなる群から選択される 1 種の 2 価の電子吸引性基である)

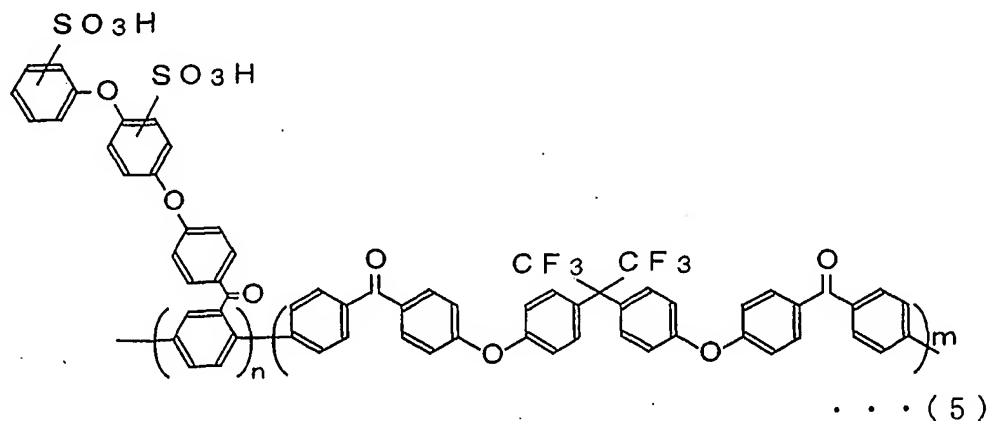


15 (式中、X は式 (1) と同義であり、各 X は互いに同一であっても異なってもよく、a は 0 ~ 3 の整数である)

42. 前記高分子電解質膜は、式 (5) で示されるスルホン化ポリアリーレン重合体からなることを特徴とする請求項 41 記載の固体高分子型燃料電池。

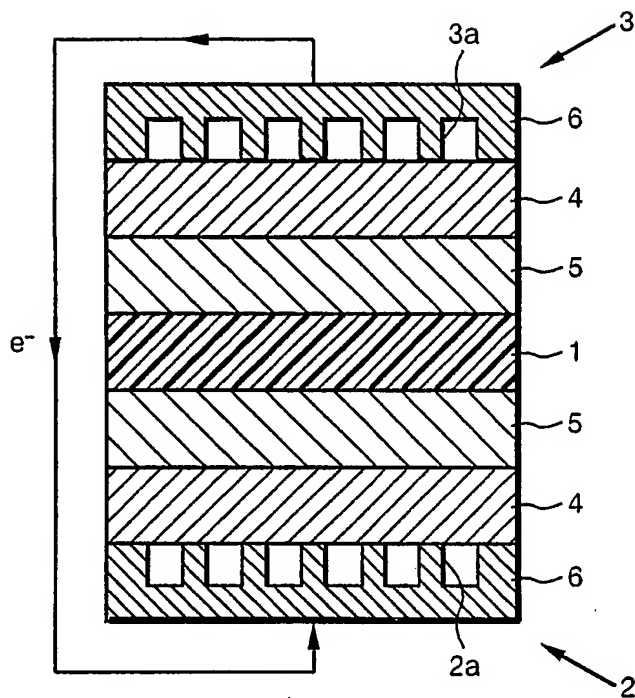
20

25



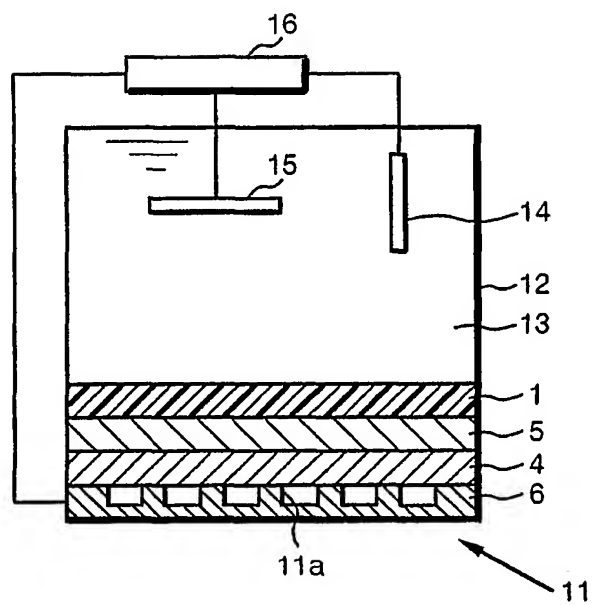
1/12

FIG. 1



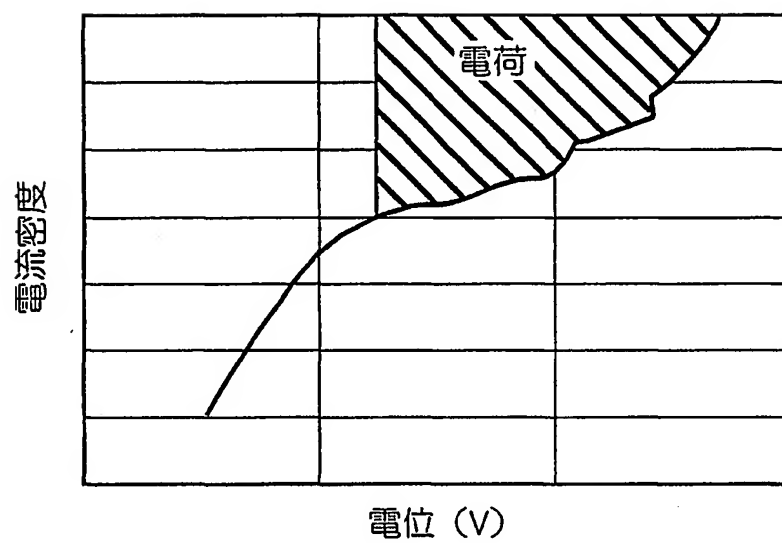
2/12

FIG. 2



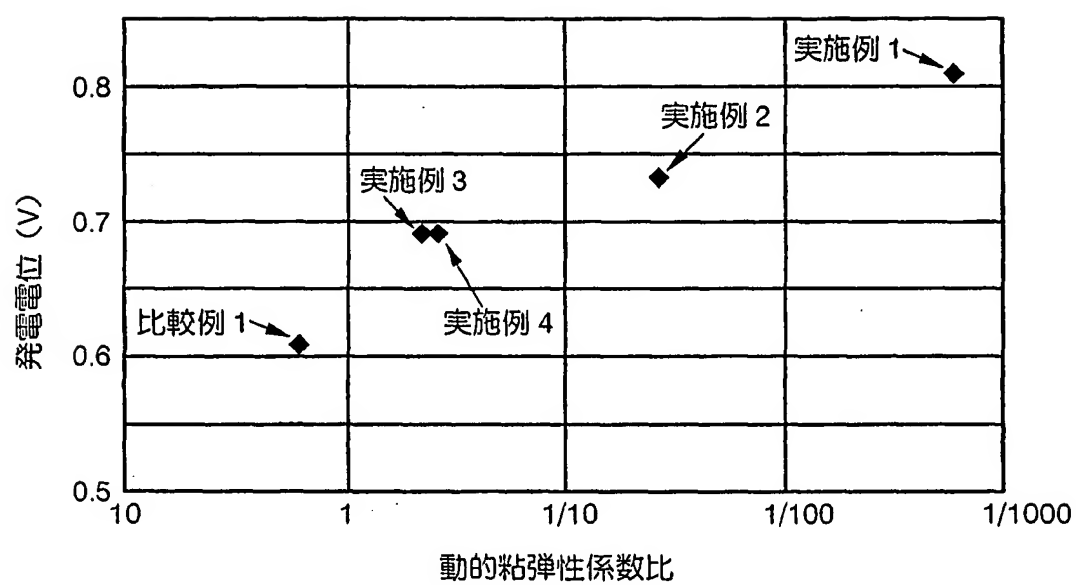
3/12

FIG. 3



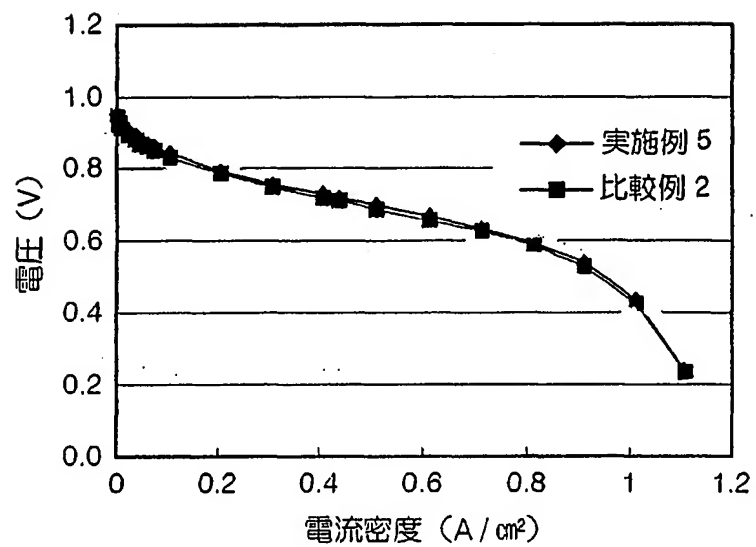
4/12

FIG. 4



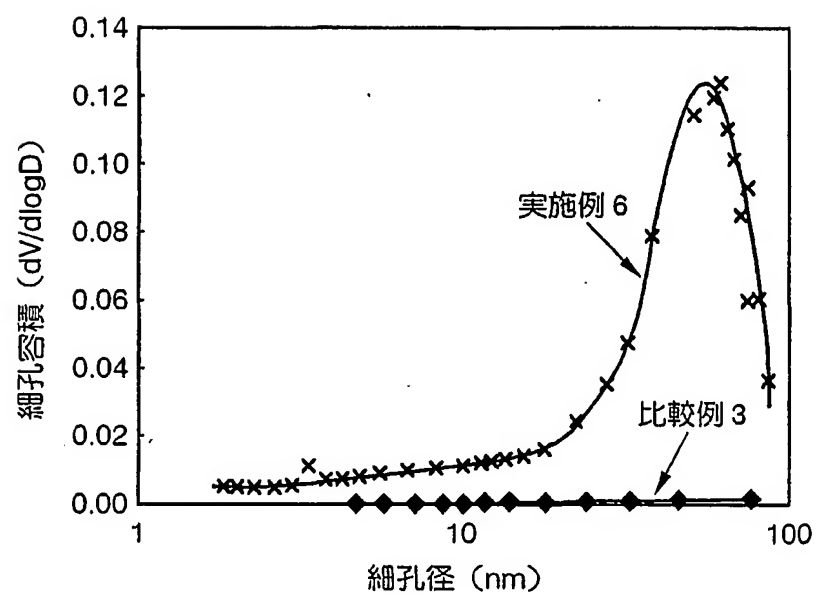
5/12

FIG. 5



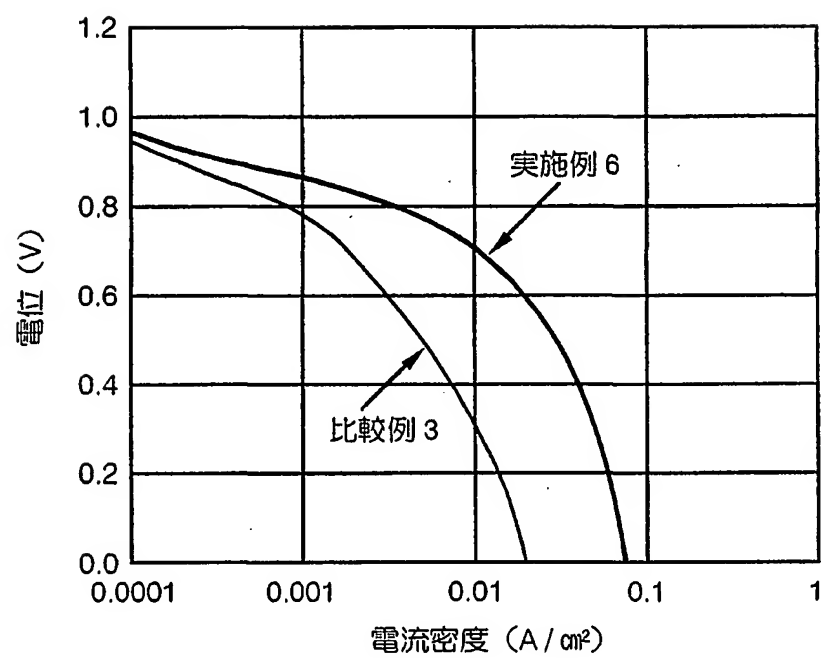
6/12

FIG. 6



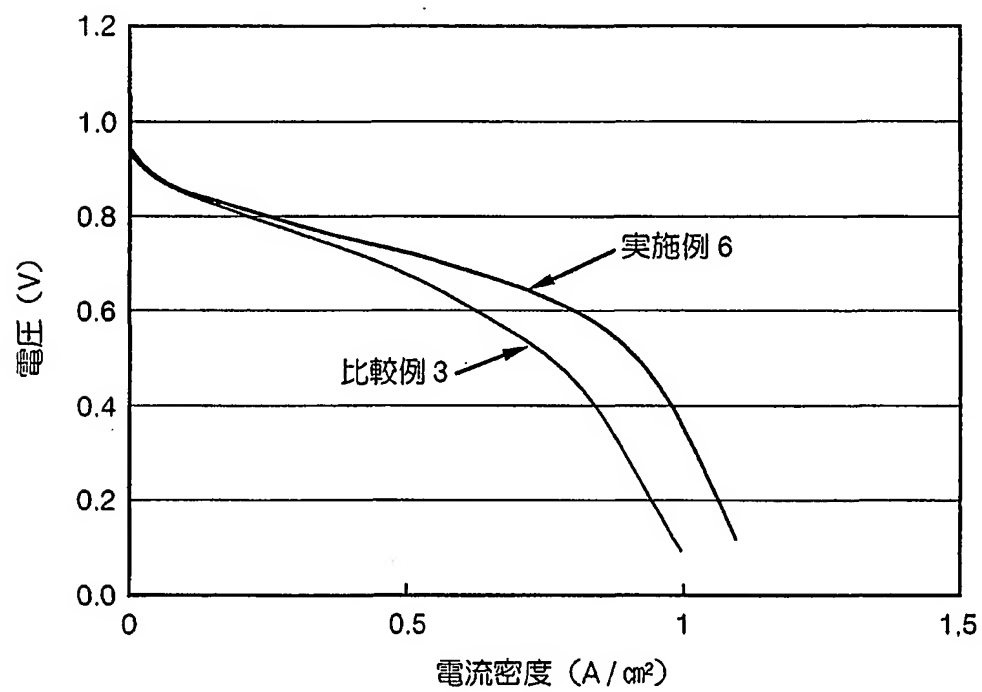
7/12

FIG. 7



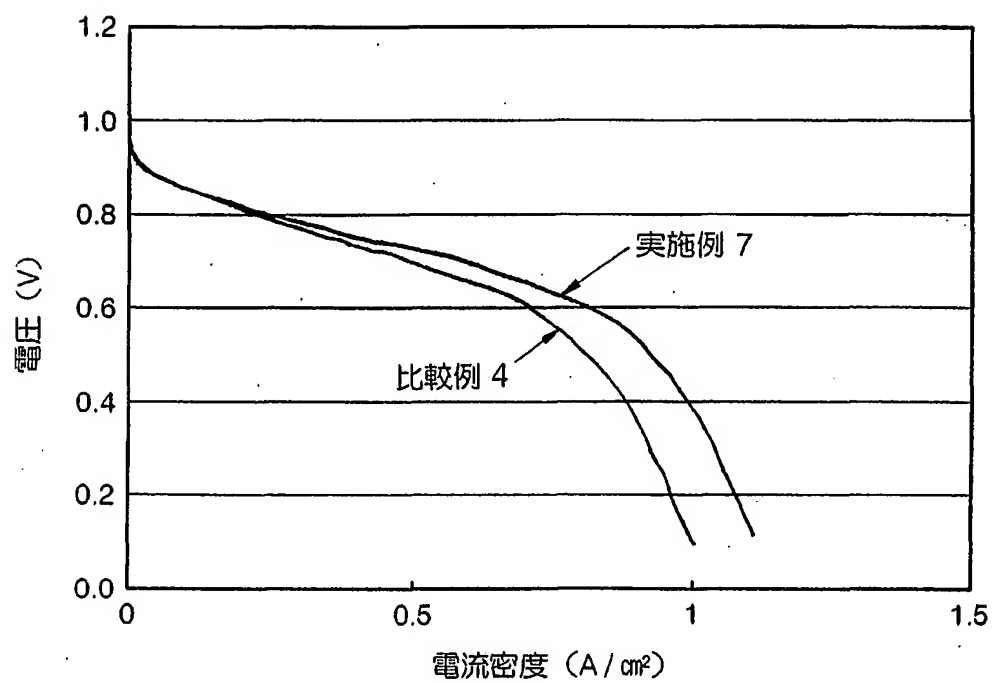
8/12

FIG. 8



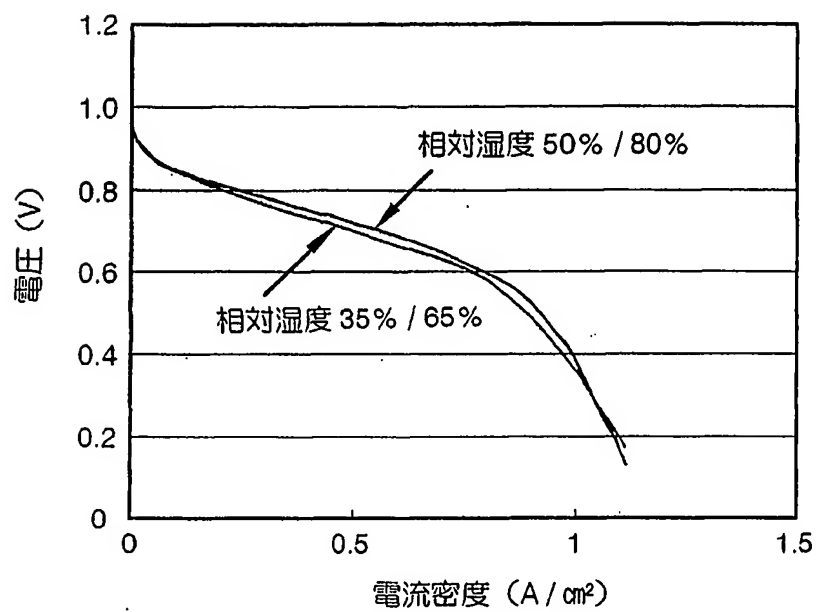
9/12

FIG. 9



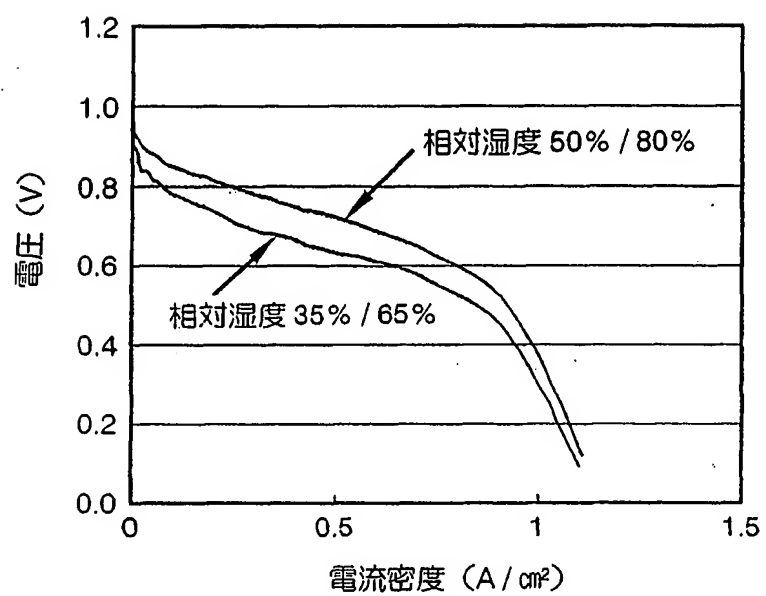
10/12

FIG. 10



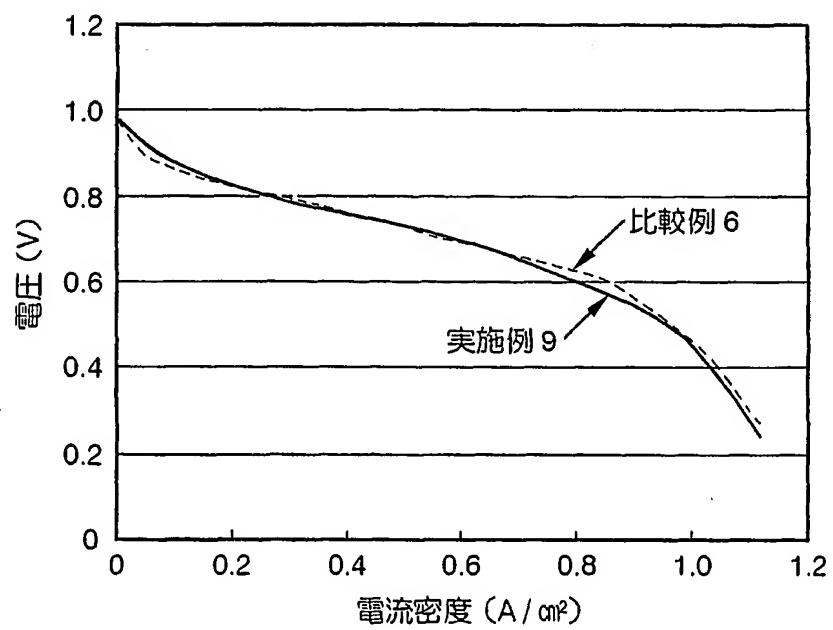
11/12

FIG. 11



12/12

FIG. 12



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M4/86

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ H01M8/02, H01M4/86

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JOIS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 9-87510 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.),	1
Y	31 March, 1997 (31.03.97),	1
A	Par. Nos. [0032] to [0033], [0038] to [0042] (Family: none)	2-33, 35-42
Y	WO 97/20358 A1 (Hoechst AG. and Magnet-Motor GmbH),	1
A	05 June, 1997 (05.06.97), Pages 1 to 2, 11 to 12, 19 to 23 & DE 19544323 A & US 5998057 A & JP 2000-513480 A & EP 867048 B	2-33, 35-42
A	US 5403675 A (Maxdem Inc.), 04 April, 1995 (04.04.95), & WO 94/24717 A1	1-33, 35-42

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
25 June, 2002 (25.06.02)

Date of mailing of the international search report
09 July, 2002 (09.07.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03256

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 99/29763 A1 (Aventis Research & Technologies GmbH & Co. KG), 17 June, 1999 (17.06.99), & DE 19754305 A1 & JP 2001-525471 A & US 6355149 B1	1-33, 35-42
P, A	Jochen A. Kerres "Development of ionomer membranes for fuel cells", Journal of Membrane Science, Vol. 185(2001), pages 3 to 27	1-33, 35-42
P, A	JP 2001-291443 A (JSR Corp.), 19 October, 2001 (19.10.01), (Family: none)	1-33, 35-42

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M4/86

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ H01M8/02, H01M4/86

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 JOIS

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 9-87510 A (日本合成ゴム株式会社) 1997. 03. 31, 【0032】 ~ 【0033】, 【0038】 ~ 【0042】 (ファミリーなし)	1 1 2~33, 35~42
Y A	WO 97/20358 A1 (HOECHST AKTIENGESellschaft and MAGNET-MOTOR GMBH) 1997. 06. 05, p. 1-2, p. 11-12, p. 19-23 & DE 19544323 A & US 5 998057 A & JP 2000-513480 A & EP 867048 B	1 2~33, 35~42
A	US 5403675 A (Maxdem Incorporated) 1995. 04. 04 & WO 94/24717 A 1	1~33, 35~42

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25. 06. 02

国際調査報告の発送日

09.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号 100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小川 進

4X

8414

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO 99/29763 A1 (AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG) 1999.06.17 & DE 19754305 A1 & JP 2001-525471 A & US 6355149 B1	1~33, 35~42
P, A	Jochen A. Kerres 'Development of ionomer membranes for fuel cells' Journal of Membrane Science, Vol. 185 (2001) p. 3-27	1~33, 35~42
P, A	JP 2001-291443 A (ジェイエスアール株式会社) 2001.10.19 (ファミリーなし)	1~33, 35~42